

### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

(43) Date of publication of application: 12.11.1996

(51)Int.CI.

G03G 15/08

G03G 9/08

G03G 9/083

G03G 9/087

(21)Application number: 07-123038

(22)Date of filing:

(71)Applicant: CANON INC

25.04.1995

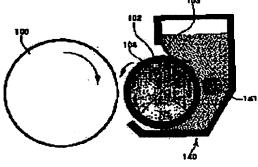
(72)Inventor: ONO MANABU

### (54) IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a sleeve ghost phenomenon and a blotch phenomenon, and to stably form a high-grade image without image fogging and middle omission for a long time.

CONSTITUTION: A toner layer is formed on a toner carrier 102 opposed to an electrostatic latent image carrier 100, so that an electrostatic latent image is developed on the process. The coat amount per a unit area of the toner layer formed on the toner carrier 102 is w/ $\rho$  =0.2 to 0.8 [w; toner coat weight (mg) per toner carrier surface 1cm2  $\rho$ ; toner true density (g/cm3)] and the moving speed of the toner carrier surface on a developing area is 1.05 to 3.0 times as high as the moving speed of the electrostatic latent image carrier surface. The toner weight average diameter D4 ( $\mu$  m) is 3.5≤D4≤6.5, and particle size distribution in which relation to the existence ratio N (number %) of particles having a size ≤3.17 µ m on number particle size distribution satisfies 35--D4 × 5≤N≤180-D4 × 25 is provided.

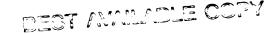


### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

28.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]



[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3311199

[Date of registration]

24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(18) 日本国参野庁 (1 b)

**登** 野公司 华 噩 **₹** 

(11) 格許出歐公開每年

特開平8-297413

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.C.		<b>裁別記号</b> 序	广内数阻器导	F I					技術表示箇所
G 0 3 G 15/08	<b>2</b> 2	507		G 0 3	G 0 3 G 15/08	8		507L	
								507D	
80/6	<b>20</b>				6	80/6			
880/6	88							301	
180/6	287							302	
			物有能决	米開決	西米雷	D\$025	FD	審査開求 未開求 開求項の数25 FD (全 87 頁)	最終更に扱く
(21) 出版事件		以下7-123038		(12)		(71) 出版人 000001007	14		
						キヤノン株式会社	林式金	#	
(22) 出版日	田	平成7年(1995)4月25日				東京都大	HKY	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	0番2号
				(72)	(72) 発明者	大野 宇	41		
						東京都大	田田	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	0番2号 キヤ
						ノン株式会社内	公社内		
				(74)	(74) 代理人	并理士	田	を を を を を を を を を を を を を を	(外1名)
								٠	

### (54) [発明の名称] 回復形成力社

[目的] スリーブゴースト現象やプロッチ現象の発生 2.未然に妨ぎ、国像カブリや中抜けのない高品位な画像 や根柢にむたった安倍した形成がやる。 【構成】 参知徴像担特体と対向したトナー担特体上に

たりのコート歯が、w/a=0.2~0.8 [w:トナ C、トナー相特体上に形成されるトナー層の単位面積当 8) ロ:トナー其密取(8 / c m³)」かつ、現像函表 、ナー層を形成して、静電槽像を現像する工程におい −担枠体装面1cm²あたりのトナーコート血盘 (m

におけるトナー祖特体面の移動強度が、静電階像祖特体 5であり、且つ、個数粒度分布における3.17ヵm以 Fの粒子の存在割合N (個数%) との関係が、35-D ×5 ZN Z 180-D4×25を徴尽する粒度分布を存 トナーの自由中均径Dg(mm)が、3.5<Dg16. 面の移動滋費に対し1.05~3.0倍の滋度であり

「特許請求の範囲」

[甜求項1] 静電潜像担待体と対向したトナー担持体 上にトナー層を形成して、静電潜像担特体上の静電潜像 トナー祖特体上に形成されるトナー層の単位面積当たり を現像する工程を有する画像形成方法において、

w;トナー担持体接面1 c m²あたりのトナーコート  $w/\rho = 0.2 \sim 0.8$ 

のコート曲が、

**国量**(mg)

6. 5であり、且つ、個数粒度分布における3. 17 μ を満足する粒度分布を有することを特徴とする画像形成 され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速 3. 0倍の遊覧であり、鮫トナー担持体の数面粗度Ra o;トナー真密度(g/cm³)]を摘たすように設定 度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~ 数トナーの重量平均径D4 (μm) が、3:5≤D4≤ m以下の粒子の存在割合N (個数%) との関係が、 35-D<sub>4</sub>×5≤N≤180-D<sub>4</sub>×25 (μm) が1. 5以下であり、

【請求項2】 数トナーは、少なくとも結婚樹脂とワッ クス成分を含有する組成物で形成されており、

- (a) 数組成物中の揮発成分が0.1 国由%未置であ
- (も) 餃ワックス成分が示差走査熱量計により測定され るDSC曲線において、
  - 1) 昇温時に10~130℃の倒域に最大吸熱ピークを
- i i) 核最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の ことを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。 【静水項3】 数ワックス成分が下配一般式 範囲に降温時の最大発熱ピークを有する
- 0以下の化合物を60重量%以上含有することを特徴と 基,アルキルエーテル基,エステル基,スルホニル基を 示す。] を有するGPCによる簠盘平均分子盘が300 ·[R:段化水礬基を示す。Y:水酸基,カルボキシル 【酵水項4】 数トナーが磁性粒子粉末を含有してお する請求項2に記載の画像形成方法。
- ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の り、数トナーの空隙率が0.50~0.70の範囲であ 【請求項5】 「該磁性粒子粉末として磁性酸化鉄粒子を 画像形成方法。

(a) 核磁性酸化鉄粒子が、鉄元業 (Fe) を基準とし て、0, 2~3, 0<u>11年%のケイ</u>繋元繋(Si)を含有 用いたおり、

- (b) 核磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原 しており、
- 子比が0.8~6.0の範囲であることを特徴とする時 **水項1乃至4のいずれかに配載の画像形成方法。**

2

特関平8-297413

3

「時水項6」 蛟磁性酸化鉄粒子が反応性を有する教面 汝質剤により粒子表面が被覆処理されていることを特徴 とする請求項4又は5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 静電潜像担持体と対向したトナー祖特体 上にトナー層を形成して、静電潜像相特体上の静電潜像 トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たり を現像する工程を有する画像形成方法において、

 $w/\rho = 0.2 \sim 0.8$ のコート曲が

[w;トナー担特体装面1cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート 重量 (mg) 2

され、かつ、現像領域におけるトナー祖特体面の移動選 o; トナー耳密度 (g/cm³)]を摘たすように設定 3. 0倍の速度であり、蚊トナー担特体の数面粗度Ra 度が、静電潜像指枠体面の移動速度に対し1.05~ (μm) が1.5以下であり、

嫁トナーは、少なくとも 梅犂樹脂と磁性粒子粉末を合有 しており、蚊母性粒子粉末が、

(a) 反応性を有する数面改質剤により粒子数面が被覆 処理されている磁性酸化鉄粒子を用いており、

(b) 核磁性酸化鉄粒子が、鉄元繋 (Fe) を基準とし て、0. 2~3. 0 <u>国由%のケイ繋</u>元繋(S i)を合有 しており

子比が0.8~6.0の範囲であることを特徴とする画 (c) 数磁性酸化鉄粒子の最装面におけるFe/Si原 像形成方法。

~8.0の範囲であることを特徴とする請求項4乃至7 [請水項8] 核磁性酸化鉄粒子の装面平滑度が0.

cm3以上であることを特徴とする請求項4乃至8のい のいずれかに記載の画像形成方法。 ずれかに記載の画像形成力帯。 ဓ္က

0m<sup>2</sup>/g以下であることを特徴とする請求項4乃至9 のいずれかに記載の国像形成力形。

【讃求項11】 「数磁性酸化敏粒子がアルミニウム元素 (A1) に校算して、0.01~2.0無由%のアルミ ニウム化合物を含有することを特徴とする請求項4乃至 10のいずれかに記載の画像形成方法。

特徴とする請求項4乃至11のいずれかに配載の画像形 【静水項12】 「紋磁性酸化鉄粒子の最安面におけるF e/A1原子比が0.3~10.0の範囲であることを

形成する低分子量重合体成分と分子量5万を超える倒域 にサブピーク、又は、ショルダーを形成する高分子由血 フラン(THF)可容分により測定されるゲルパーミエ ーションクロマトグラフィー (GPC) の分子量分布に ないて、分子相2000~3万の監核にメインピーグを 【韻水頃13】 数トナー中の結婚樹脂のテトラヒドロ 合体成分とを含有することを特徴とする請求項1乃至



3

2のいずれかに記載の固像形成方法。

あることを斡散とする請求項1万至13のいずれかに配 HF不裕分を含まず、THF可裕分のGPCの分子由分 **前において、分子曲1000以下を示す低分子曲成分の** 面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上 を示す高分子最成分の面積比が0、5~25%の範囲で **[語火攻14] 数トナー中の結婚被照は、実質的にT** 気の固役形成が形。 「酵水項15】 数トナー祖特体の数面が、その外周径 を狭定する面に対して回都を持った相面からなり、数粗 **田が少なくとも中国を右し、数中国が不均一に分散して** とを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに配載の画 おり、蚊平面の面積占存砕が5~80%の範囲であるい 复形成力符

【酵水塩16】 「飲トナー指抄体の表面が、トナー指抄 体の軸方向に長い微小幅の様と微細回部とが既在してい ることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載 の国領形成七帝。

グワードを徴小国路をもって配することを特徴とする語 【群女項18】 数トナー 哲学体と対向して 弾性体から 成ろブレードを当接することを特徴とする請求項 1 乃至 【時収収17】 数トナー祖枠体と対向して強磁性金属 **収項1乃至16のいずれかに配載の画像形成方法。** 17のいずれかに配載の国像形成方法。

ことを特徴とする時求項1乃至18のいずれかに記載の |開水項19|| 販静電階像担枠体とトナー担枠体があ る一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像する 国保形成扩带。

を印加し、被符覧体に搭覧を行う搭配工程と、搭載され て、または、介さずに転び材へ概写する転写工組と、低 少なくとも、外部より帯電部材に配圧 た被帯気体に砂電荷像を形成する工程と、静気荷像をト ナーにより現像してトナー像を被格配体上に形成する現 **写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する時** 像工程と、被帯電体上のトナー像を中間転写体を介し [晴水坂20]

い加釈定権装置により、トナー画像を記録材に加熱定着 **げることを特徴とする請求項1万至20のいずれかに配** 【酵水項21】・数加熱定格工程が、オフセット防止用 液体の供給がない、或いは、定権器クリーナーを有しな **女項1万函19のいずれかに記載の画像形成方法。** 戦の国像形成方法。

[請求項22] 数加熱定権工権が、固定支持された加 県体と、駿加駅体に対向圧扱し、且の、フィルムを介し **で数加税体に密格させる加圧部材とにより、トナー画像** を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項 1 乃至 2 1 のいずれかに記載の回像形成方法。

[静水項23] 数帯電工組が、帯電部材を被帯電体に 安樹させて、外部より帯電部材に亀圧を印加し、被帯電 体を存配することを特徴とする耐水項 1 乃到 2 2 のいず たかに配載の固像形成方法。

**歓静電潜像担持体上の静電潜像をトナ** -により現像し、転写装置を介して歓現像画像を転写材 へ静電艦写する工程の際に、鞍静電潜像担持体と転写装 置とが当接することを特徴とする請求項1乃至23のv ずれかに記載の画像形成方法。 [時水頂25] 転写後の静電潜像担持体上の未転写の を有することを特徴とする請求項1乃至24のいずれか **数留トナーをクリーニングして回収し、回収した核トナ** 一を現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電 樹俊担枠体上の静電階像を現像するトナーリュース機構

に配載の画像形成方法。 [発明の詳細な説明]

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷 法,磁気記録法の如き画像形成方法に関するものであ

[0002]

後、加熱、圧力、加熱加圧などにより定替し、複写物ま 2, 297, 691号明細魯、帶公昭42-23910 **号公徴 (米国特許第3, 666, 363号明細魯) 及び 吹いで眩瞀像をトナーで現像を行って可視像とし、必要** たはプリントを得るものであり、更に感光体に転写され ず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述 1, 361 中型笛曲) 毎に記載されているバとく、多数 し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、 の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用 従来の技術】従来、電子写真法としては米国特軒第 **帶公昭43-24748号公報(米国や軒第4,07** に応じて、紙のごとき配写材にトナー画像を転写した の工程が繰り返される。 ౭ ន

法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法 であるが、反面キャリヤーの劣化、トナーとキャリヤー 【0003】静電潜像をトナーを用いて可視像化する現 4,063号明細哲に記載されている磁気プラシ法、米 国特許第2, 618, 552号明細魯に記載されている カスケード現像法及び米国特許第2, 221, 776号 ラシ現像法、液体現像法等、多数の現像法が知られてい ド法、液体現像法などが実用化されている。これらの方 の混合比の変動という二成分現像剤にまつわる問題点を 像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,87 明細曲に記載されているパウダークラウド法、ファーブ る。これらの現像法において、特にトナー及びキャリヤ **一を主体とする現像剤を用いる磁気プラシ法、カスケー** <del>\$</del>

よりなる一成分現像剤を用いる現像方法が各種提案され ている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる現像 [0004] かかる問題点を解消するため、トナーのみ 剤を用いる方法に優れたものが多い。 【0005】米国や軒類3,909,258450倍位に は電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する

部いおいて、記録体表面とスリーブ安面の間にトナー粒 より磁性トナー粒子に配荷が導かれ、静配像の画像部と 磁性トナー粒子との間のクローン力によりトナー粒子が 用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題 点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性 であるため、トナー画像を有する静電像担持体から普通 紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難 方法が提案されている。これは内部に磔性を有する円筒 電性磁性トナーを支持し、これを静電像を有する静電像 担持体に接触せしめ現像するものである。この際、現像 子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブ 画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを 状の導電性トナー担持体(例えば現像スリープ)上に当 であるという問題を有している。

[0006] 静電的に転写することが可能な高抵抗の磁 性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の菸配分 極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本 質的に現像速度がおそい、現像画像の濃度が十分に得ら れていない、毎の問題点を有している。 【0007】 高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその 他の現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性 トナー粒子とスリーブ等との摩擦等により磁性トナー粒 子を摩擦帯電し、摩擦電荷を有する磁性トナーで静電像 は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩 媒帯電が不十分となり易い、帯電した磁性トナー粒子は スリーブとの間のクリーン力が強まりスリーブ上で磁体 を現像する方法が知られている。しかじこれらの方法 し易い等の問題点を有している。

特許Nos. 4395476及U4473627) にお しめているごと、毎によって優れた画像が得られるもの いて、上述の問題点を除去した新規なジャンピング現像 粒子相互の凝集をとくとともにスリープと十分に摩擦せ 【0008】特開昭55-18656号公報(対応米国 方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーをき むめた苺へ割布し、これや野鞍杵鴫し、衣いたメリーン 上の磁性トナー層を静電像に近接させて現像するもので ある。この方法は、磁性トナーをスリープ上にきわめて 隣く徴布することによりスリープと路性トナーの樹触す たこと、僻力によって路性トナーを支持し、かつ路石と る機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にし 磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー

リンター (LBP) やレーザーファクシミリ略で広く用 【0009】また、スリープ上のトナー薄層は静電像担 **量生産が容易であるものの装面強度に劣る有機感光体を が抜器 カフト 治米 やの の 掻 戸 様 以 本 に アーチー アー イ ブ** 存体と接触していないため、数静電像担存体に安価で大 る。このため、昨今では、上記の如き電子写真法を用い 用いた場合でも寿命が長く、高速化にも適応可能とな

**式装置部分を小さくすることが望まれるため、一成分磁** 【0010】 毎にプリンターやファクシミリでは画像形 [0011] こうした中、上記の如きプリンターやファ 性トナーを用いた現像装置が使用されることが多い。

200dpiとなりつつむる。また、彼母機についても 回様に、デジタル化による高機能化が進み、やはり高解 h) であった解像度が400~800dpi、更には1 クシミリでは高解度への要求も高まっている。例えば、 当初200~300dpi (dot pér inc 像・高精細の現像方法が強く要求されつつある。

へはトナーの飛翔盘が過多となり、トナー消費盘が増大 **て悪くなり易く、また、ベク県画像に比ペライン画像上** トナーによる題画像化に際し、トナーが画像部から憩の [0012] ところで、一成分現像方式は、現像時にト ナーが銀状(一般には「慈口も」と呼ばれている)とな **して現像される為、画像植方向の路像度が縦方向に比べ** 状態のままはみ出す尾引き現象や画像周辺部へのトナー し画像の忠実再現性や経済性に劣る傾向にある。一方、 の飛び散り現象を生じ、解像度低下の一因となってい 【0013】そこで、画像再現性をより向上させる方法 ナーどスリープとの摩擦帯電が過剰となり、必要以上に 帯電したトナーはスリープとのクーロン力が上がり、現 像が困難となるばかりか、過剰に帯電したトナー同士の 騒集によりスリープ上にトナーの塗布ムラを生じるプロ しかしながの、紡米のトナーにおいては、いの力符はト ッチ現象や、他のトナーの帯電を阻害することに起因す として、メリーブ上へのトナー資布をきわめて掛くし、 磁性トナーの鉋立ちをより短くすることが必要となる。

人性等の磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与 り、核磁性体の一部がトナー粒子の数面に露出している ため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯 【0014】 更に、上記の現像方法に用いる絶縁性トナ 一中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されてお 聞に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、

るスリーブゴースト現象等が発生し易くなる。

[0015] より幹細に加えば、従来の路性体を合有す る磁性トナーを用いたジャンピング現像方法において

しやすく、画質上の問題点となりやすい。強性トナー粒 子を構成している結婚樹脂と磁性体との密着性が弱い場 台には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー粒子数 度低下やプロッチ現象を生じやすく、また、低温低温環 境において、カプリ現象やスリープゴースト現象が発生 面から磁性体が取れて、トナー画像の濃度低下等の悪影 は、長期間の繰り返しの現像工程(例えば複写)を続け 充分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となり画像機 ると、磁性トナーを含有する現像剤の流動性が低下し、 撃を与える傾向がある。

【0016】磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均

20

**磁性トナー粒子がスリーブ上に響憤し、上述の如き問題 したある協合には、磁性体を多く合有する粒値の小さな** 

[0017] これに対し、僻性体の改良が値々協裁され

【0018】 結状、暗指トナーに合在される磁柱酸化鉄 においては、ケイ類元素を含有する磁性酸化鉄粒子を含 右する母性トナーが趨敵されている。かかる母性嬰化教 に関し、帝國昭62-279352号公徽(対応米國帝 肝No. 4, 820, 603)、特開昭62-2781 粒子は、鍼鍼的にケイ群形群や磁柱酸化敏粒子の内部に 存在させているが、繁磁性酸化鉄粒子を含有する磁性ト 31 中公島(左応米四部軒No. 4, 975, 214)

**性酸化鉄粒子内部にケイ敷元繋が多く分布し、路性酸化** 敦粒子数面におけるケイ繋元繋の存在量が少なく、磁性 【0019】 每公中3-9045每公数(対応政州祭軒 出版公開EP-A187434)においては、ケイ酸塩 を 窓加する にとた、 路柱酸化 鉄粒子の 形状を 映形に 制御 する協窓がされている。この方法で得られた磁性酸化飲 粒子は、粒猫の制御のためにケイ酸塩を使用するため母 ナーの消費性に、いまだ改良すべき点を有している。 トナーの消む柱改良が不十分となりやすい。

元素を有するものの、Si元素が四三酸化鉄粒子表面近 は、四三酸化酸への酸化反応中にヒドロキンケイ酸塩溶 夢に囁を成して存在し、教団が母談のごとき楊杖的衝撃 液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が扱業されてい る。この方法による四三酸化鉄粒子は、数面近傍にSi 【0020】 韓開昭 B1-34010号公報において に対し聞いという問題点を有している。

金ケイ類元期合有率の44~84%が存在する磁性酸化 4、 每閏中5-12801年公数(対応改革条件出題公 開EP-A533069)において、磁性酸化鉄粒子中 [0021] 本発明者らは、以上の問題点を解決すべ **にケイ群元群を合在し、やつ、磁性体粒子数固近儚に、 労粒子を含在した磁性トナーを協取した。** 

[0.022] しかしながら、酸磁性酸化敏粒子を含有し 奴徴性酸化敏粒子との密 性は、改良されたものの、製 造例に記載されている磁性酸化鉄粒子においては象表面 にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化敏粒子数面に細 孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比較 面積が増加するために、蚊磁性酸化鉄粒子を含有する磁 性トナーは、高温環境下に長期に放置した後では、蜉蝣 **た母位トナーにおいて、そのトナー消費性や結婚**権脂と 作句を行がななり向下する独向にもりた。

ケイ漿元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開 示されているが、環境特性のさらなる改良が超まれてい [0023] さらに、時間平4-362954号公鎮 (社内安全体作出数公国DP-A468525) では

は、ケイ類成分を含有し、かつ数面にケイ類成分が露出 示されているが、上述と同模環境特性のさらなる改良が している磁性酸化鉄粒子、また、特開平6-13071 8 号公報では、シリカ微粒子を磁性酸化鉄粒子に添加機 合し、眩眩性酸化鉄粒子装面に固着させる製造方法が開

静開昭54-122129号公報ではシラン化合物、ま [0025] 他方、磁性粒子粉末の数面を有機化合物等 た、特開昭55-28019号公報ではチタンカップリ により被覆処理することも種々知られている。例えば、

ちの散離現象の原因となる。また、上記の如き製造方法 劣ると共に磁性粒子粉体装面を被覆していない未反応の ング剤を用い、各々有機溶剤中で装面被覆処理を行う方 缶が開示されている。しかし、これらの方符では、有機 溶剤を除去する際、得られる磁性粒子粉体は強固な凝集 体を生じる。この為、トナー組成物中への均一分散が困 では反応溶液中の処理剤の反応効率は低い為、糖液性に 処理剤が偏在し、画像形成方法とのマッチングに支障を 構となり、トナーの茶色不良や路位粒子愁体のトナーが

る方法が関示されている。この方法だと磁性粒子粉体の 疑集体を生じることなく均一に被覆することが可能であ るが固定化率が低くなる。 固定化率を高める為に磁性粒 磁性粒子粉末中のF●○曲が減少し、馬色度が十分とな は、ホイール型部稼獲、又は、かいらい複を用いて路柱 粒子粉体の投面をカップリング剤の如き処理剤で処理す 子粉末按面のOH基を増やしたり、処理強度を強めると [0026] また、特関平3-221965号公報で 6221

[0027] これに対し、特開平6-230604号公 報等では、予め疎水化処理された酸化物微粒子を同様の 方法で固定化する方法が提案されているが、鞍酸化微粒 子の固着力が弱い為、トナー製造時に混練強度に制約を 受けたり、トナーの耐久性に問題を有していた。 జ

[0028]ところで、これまで、転写されずに感光体 除去された後、いわゆる「驕トナー」として回収、排出 効利用や酸腐棄物の低減、更には生活環境への配慮等の ュースに対する検討が広く行われている。餃照トナーの 再利用が可能となれば、上配の如きトナーの有効利用の され、再度使用されることはなかった。核腐トナーは廃 葉物 (廃プラスチック) として処理される為、資源の有 観点より、鮫腐トナーを再使用する、いわゆるトナーリ **よならず国像形成装面のコンパクト化等、 その色のメリ** 上に残った未転写トナーは、種々の方法でクリーニング ットも考えられる。

行うと、画像濃度の低下やカブリ現象等の発生により画 [0029] しかし、実際には、数隔トナーの再利用を 像品質に悪影響を及ぼしたり、画像形成装置とのマッチ ングに不具合を生じた。

【0030】したがって、上記の如きトナーリュースに ය 【0024】さらに、韓閏平5-213620号公鎮で

保存性等の各特性の他に、外力に対する機械的強度や耐 適用されるトナーには、従来よりトナーに望まれた現像 **外性、更には、腐トナーの現像部分への搬送性に優れる** 性、環境安定性、低温定着性、耐オフセット性、及び、 ことも要求されてくる。

9

役割は大きく、高機能化が求められると共に、トナーの [0031] 上配に挙げた様なトナーに対して要求され る種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかも それらを共に高性能に満足することが近年ますます望ま れている。この様な状況下、各トナー権成材料の果たす 優れた特性を引き出す画像形成システムの散計が重要と なっている。しかし、上記問題点について包括した統括 名名が行うこと来が十分なものはない。

6 〜選ばれ転写材上に定着される。また、静電階像担特 体上に一部残されたトナーはクリーニング手段116に

**材上へ転写される(印加直流電圧2kV)。トナー画像** をのせた転写材は搬送ペルト125等により定着器12

> [発明が解決しようとする瞑題] 本発明の目的は、かか る従来技術の欠点を大幅に改良し、髙品位な画像を長期 にわたって安定して実現し、慰光体や現像剤担持体に悪 影響を及ぼさない、電子写真プロセスに高度に適用を可 能とし、トナーの優れた特性を引き出す画像形成方法を 協供するものである。 [0032]

[0033]

微小ドットの再現性に優れた高品位な画像を、長期にわ たって形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至 鋭意検討の結果、スリーブ上のトナー層の形成状態と眩 トナーの虽する粒度分布を精密に制御することにより、 【課題を解決するための手段及び作用】本発明者等は、

担持体上の静電階像を現像する工程を有する画像形成方 向したトナー祖特体上にトナー層を形成して、静電潜像 光において、トナー祖神体上に形成されるトナー層の単 [0034] ずなわち、本発明は、静電磁像組特体と対 位面指当たりのコート量が、

[w;トナー担枠体表面1cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート  $w/\rho = 0.2 \sim 0.8$ 

**恒量**(mg)

され、かつ、現像倒城におけるトナー祖特体面の移動選 (nm)が1.5以下であり、数トナーの重量平均径D t (μm) が、3.5≦D4≦6.5でわり、且つ、個数 位度分布における3.17μm以下の粒子の存在割合N 3.0倍の速度であり、較トナー担特体の安面粗度Ra ρ;トナー真密度(g / c m³)]を満たすように設定 度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~ (個数%) との関係が、

を商足する粒度分布を有することを特徴とする画像形成 35-D<sub>4</sub>×5≤N≤180-D<sub>4</sub>×25

[0035] 本発明の画像形成方法の一例を図に沿って 具体的に説明する。

の周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写 [0036] 図1において、100は感光ドラムで、そ

ജ

される。 慰光ドラム100上の静電潜像は現像器140 感光ドラムに当後された転写ローラー114により転写 る。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光 123を感光ドラム100に照射することによって臨光 によって一成分磁性トナーで現像され、転写材を介して 24毎が散けられている。そして感光ドラム100は-ローラー114、クリーナ116、レジスタローラー1 次帯電ローラー117によって-800Vに帯電され 特闘平8-297413

ム100に近接してアルミニウム,ステンレス毎半路性 スリープと称す)が配設され、感光ドラム100と現像 [0037] 現像器140は図2に示すように感光ドラ 金属で作られた円筒状のトナー招特体102 (以下現像 スリーブ 102との間隙は図示されないスリーブ/ドラ ム間際保存部材像により約300mmに維持されてい よりクリーニングされる。

る。また、現像器内には提拌棒141が配散されてい

ន

勢勢したいる。現像スリーグ102に付着した骸渦され る。現像スリープ内にはマグネットローラー104が現 し、現像スリーブ102は回転可能である。マグネット ローラー104には図示の的へ複数の路極が具備されて 像スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但 03が配散され弾性プレード103の現像スリーブ10 2に対する当接圧により現像倒転に撤送されるトナー量 が制御される。現像倒城では、感光ドラム100と現像 スリーブ102との間に現像パイアスが印加され、現像 スリーブ上トナーは静電潜像に応じて感光ドラム100 おり、Sit知像、Nithナナーコート曲規劃、Sith ナーの取り込み/贅法、N2はトナーの吹き出し妨止に る段指トナー曲を規制する街材とした、穿柱プレード1 上に飛翔し可視像となる。

ある。すなわち、感光ドラム上の未転刄トナーを感光ド 206によってホッパー209を介して現像器140に 12によりかき落としたあと、クリーナーローラーによ **一204を穏て、搬送スクリューを散けた供給用パイプ** 【0038】図3はトナーリュース機構を有するもので ラムに当扱しているクリーナー116の母性ブレード2 **ってクリーナー杠餌へ添り、さらにクリーナースクリコ 戻し、再度、回収トナーを利用するシステムである。** 

層の単位面積当たりの曲をw/〃=0.2~0.8と極 めて少量となるように散定すると共に、駭トナーの重量 [0040]本発明の画像形成方法では、静電潜像担格 1. 5以下とし、蚊トナー担枠体上に形成されるトナー 体と対向したトナー祖特体の教面粗度Ra (um)を 【0039】以下、本発明の詳細を説明する。

つ、個数粒度分布における3.17μm以下の粒子の存 平均径D4 (μm) が3. 5≤D4≤6.,5であり、且

8

在製金N (回数%) との場保が、35-D<sub>4</sub>×55NS 180-D<sub>4</sub>×25となるように関数した上で、現像質 低におけるトナー扭符体の表面移動温度を、静電器保治 特体の表面移動温度に対し1.05~3.0倍と高く設 配することにより、温度、環度の環境によあ影場が少な く、常に安定した幼ーな希電量のトナーコート層が得ら れ、プロッチが選生せず、カブリが少なく、結構の耳曳 性に優れ、飛び筋り、尾引きのない高品値な国像が長期 の国久においても安定に得ることができる。

[0041] また、馬辺のプロセスメアードや本路明の編成を適用しても、トナー担称体、静恒都像由時体へのトナー路維軽による劣化やトナー自体の劣化が少なく、非常に安定した語く柱を示す。

[0042] 以上のような効果が得られる題由は、必ずしも明確ではないが以下のように補定される。

【0043】すなわち、本発明に係るトナー指数体の数面組度Ra(μm)を1.5以下にすることで験トナー組み体上のトナー層が環層化される。この時、酸トナーの粒度分布を上記範囲に関盤することで酸トナー組特体上のトナー層中のトナーの総表面倒が最適化するので、過剰に希望することなくジャープケトリボ分布を出する 奥好な状態となり得る。また、酸トナー指特体上のトナー層は開層化されている為、酸トナー指特体大面の多動に伴い、相架的に複粋効果を享受することが可能となり、酸トナーは磁集体を生じることなく、酸トナー指符体表面の移動に伴い、相架的に複件効果と享受することが可能となり、酸トナーは商格を生じることなく、酸トナー指符体上で中端流体を生じることなく、酸トナー指数の変数の数音を表しることが可能となり、酸トナー指数の過少を出るとなる。これにより、上配の如き値々の固盟に来然に防止・抑動され、思续な画画の

【0044】本発明では、トナー組存体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート重を繋トナー組特体の表面程度Ro(um)と後述するトナー層規則手段と

w/s=0,2~0.8 [w:トナー招枠体数面1cm<sup>2</sup>めたりのトナーコート

自動(mg) の:トナー減的段(g/c m³)」と極めて少量となる ように砂点する。

[0045]トナー相特体上に形成されるトナー韓国の単位面積当たりのコート量と、トナー真密度の関係ップのが0.2未積の毎台は、トナー植特体上のトナーの有値が過剰となるため、スリーブとのクーロン力が高まり、現像が国籍となり回復適度低下を生じる。また、プロッチ現象やメリーブゴースト現象を引き起こし場へなる。説に、w/oが0.8を超える場合は、穏が長くなり、関係上でのトナーの易引きや飛び敷りが改善されずり、国像上でのトナーの易引きや飛び敷りが改善されず

【0046】なお、トナー真密度は乾式自動密度計(アキェピック1330、島苺製作所(鉄)社製)により割

【0047】本発明では、トナー柏枠体の牧田移動滋販

を参配部像由特体の效而多参減度に対し」、05~3、0倍となるように設定することで、数トナー抽特体上のトナー層は適度な撹拌効果を受ける為、静電器像の忠実耳臭が良好なものとなる。

(0048)数トナー指導体の按面移動選度が、静電器 食用学体の效面移動選度に対し1.05倍未満である と、数トナー面の受ける格弁効果が平分との。 た面像形成は固めたい。非常、ペタ調画像等、広い面積 にからっなくのトナー曲を必要とする画像を現像する 場合、静電階像へのトナー供給量が不足一画像態度が薄 くなる。逆に3.0を超える場合、上部の如きトナーの 過剰な構によって引き程こされる値々の問題の他に、 機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー結算体へ トナー回数が発生、促過され、好ましくない。

【0049】本発明では、トナー組持体の接面組度Ra(μm)を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。更に好ましくは0.5以下であ

り。 10050] 較投面相段Raを1.5以下とすることで トナー相等体の右する・ナー粒子の搬送能力を抑制し、 繋トナー相等体上のトナー福を開催にすると共に、 繋トナー相等体とトナー福を開催にすると共に、 ダトナー相等体とトナーの発性回数が多くなる。 の本書書も、歌曲されるので指数がに回廊が向下する。

ないナー出存を上のナー語の単語にするこれに、数イナー出存をトナーの技術回数が多くなるが、数トナーの帯観性と改単されるので相乗的に回解が向上するのも1、5を【0051】数トナー指符体の安固組成形。31、5を超えると、数トナー指符体・ルテナー語の環癌化が固糖となるだかりか、トナーの布配柱が設御されないので回質の向上は超めない。

【0062】本発明において、トナー相特体の表面租度Raは、JIS数面租を「JISB 0601」に基づき、表面租を選定器(サーフコーダSE-30H、株式会社小板研究で社製)を用いて認定される中心様平均組 さに相当する。具体的には、租き曲線からその中心線の方向に認定長きaとして2.5mmの部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX輪、縦倍率の方向をY標、租金曲線をy=f(x)で投わした時、次式によって求められる値をミクロメートル(μm)で扱わしたものをいう。

[0053] [数1]

 $Ra = \frac{1}{a} \int_0^1 |f(x)| dx$ 

[0054]本語明に用いられるトナー指導体としては、たとえばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部対が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属、抽脂等のコートをしても良く、抽脂や金属類、ガーボングラック、神電館部前等の徴数 子を分散した抽脂をコートしても良い。

[0055] 叉に、本発明に用いられるトナー担特体の50 数面粗き形状を以下の如く制御することで本発明の画像

形成方法に好ましく用いられる。すなわち、鞍袋面粗さ形状がその外周径を決定する面に対して、凹部を持った粗面からなり、繁粗面が少なくとも不均一に分散した組造からなり、繁粗面が少なくとも不均一に分散した平国を有し、現像スリーブ外間袋面積S=スリーブ直径

(2R) ×××双線線剤強帯部長さ(1)に対して、酸平面の面積占有率が5~80%、より好ましくは10~60%となるように耐御される。酸占有率を上配鎖田とすることでトナー指移体上のトナーとの殺性特配と療送能力のパランスが良好なものとなる。また、道度に平面を有しているのでトナー層を薄層化した場合、トナーは移存数面の自己クリーニング性も向上し、トナーの超絡等の将張が防止される。上記の哲きが果は、トナーの粒径が小径化する磁布効なものとなる。

【0056】図4に本発明に好適なトナー相特体(現象スリーブ)の構成の一例を示す。図4 (a)に示すように、現像スリーブの構成の一例を示す。図4 (a)に示すように、現像スリーブの長年方向(回転輪方向)に対して年行にすじ状に狙れた面が目視によって観察される。図4 (b)において、2 R は現像メリーブの外径、2 F はり機能を開発して平均径を意味する。図4 (c) の詳細な別引きする為の拡大図で、曲線41 は、スリーブ外径を痩すその表面を示しており、ほぼなめらかな曲線からなる平面を意味している。また、44はスリーブ外径を変而に成された凹部を製している。また、44はスリーブ外径を変而に成成された凹部を製しており、図に示されているように外絡節が平かくなった形状を見しているが、これにかえて光端節が平出であるような構造

ន

[0057] この回館による表面粗度Rz (μm) は0.1~10、好ましくは0.2~8.0であることが望ましい。ここで置う投面粗度Rzは、前出の「JISB0601」による十点平均粗さ(μm)に相当す

[0058]また、図4 (c)におけるAは、上配回部間の平均ピッチであり、A=1~200mmであることが発して、村田の数国語は遺俗器等で遺伝される。[0059]上記載成の現儀メリーがは、数りしたき符

[0059]上記解成の現像スリーブは、数りしごき形(Drawing & Ironing社)等により好過に製造することが出来る。一向として図5の最略的拡大図に関5れる様に発鋭的な平面形状と回部が配列されており、現像スリーブ毎年方向に対して様状の回部が全様にわたって存在し、平面状態を形成した検面に回節のみが不規則に数在する。これによりトナーの特unicutaが、送供が向上する。

[0060]本発明における現像スリープの被面粗さ形状は、前配Dー1独による加工工程でのダイスの硬度、数面粗さ、形状や循格値のグレードなどによって凹凸の状態を順御出来、所図のものが得られる。

[0061] ロー1 法による絞り加工工程では、図7で示されるようにケイ業、鉄、マンガン等が徴量を存されたアルミニウム合金の板体を押え73によって円閉口を

右するダイス12に対して固定し、この後枠をポンチ14によって作してダイス12の器口を通した数り、カンン氷の短1葉材円筒11を形成する。

[0062] 図8で示されるしごき加工工館で、第1報 材円面71は支持部材81に支持され、ボンチ82で午 円方向に押される。再校り用ダイス83、しごき用第3 ダイス84、しごき用第2ダイス85、しごき用第3ダ イス86が配置され、ダイス83、84、85、86は この風に強が小さくなっている円形関ロを失々有してい る。第1報材円筒71はボンチ82によって押されても ダイスを通過するが、各ダイスにおいて外囲がしごか れ、強が風水かさくなって行き、所囲の以像メリーブが 得られる。尚、87はストッパーである。

【の 0 6 3】図 6 (a) に上記ひー 1 荘で毎られた現像スリープの表面粗を形状の一例を示す。破壊 a — 1 は、スリープの表面粗を形状の一例を示す。破壊 a — 1 は、スリープ外国数日を示す型に値の山図の先雄部分を開始したものである。また、硫酸 a — 2 は、スリープ外国数旧回組の先継部を示す型に値の谷図の先継部分を平均して題略したものである。

【0064】この図から明らかなように、スリーブ外面 被固を形成する破線 a - 1 では、街分的に不道税となっており、その不道税部分に回筋を生じることによって、粗れた面を形成している。

【0065】このとき、図中の41は微小な平面を敷むしており、本発明でいうところの平面を膨集している。すなわち、餃平面とはバルス状の故形々4に対して比較的滞らかな面41のことをいい、 従来の現像スリーブの数面箱を形状を示す図(り)と区別される。

[0066]本発明に係るトナー組存体は、上記の加き教団組を形状を狙する範囲でサンドプラスト地、ピーズプラスト社、エッチング社、アルマイト社等の周知の教育の連邦法との組み合わせにより製造することが可能で

【0068】本発的の画像形成方法に用いられるトナーは、飲トナーの重量平均指口4 (μm) が3. 5≤D4≤6. 5であり、且つ、個数粒度分布における3. 17μm以下の粒子の存在割合N(個数%)との弱係が、

旧以下の哲子の存在的では、(回数%) この28 35-D4×5≤N≤180-D4×25

を満足する粒度分布を有するものである。 50 【0069】本発明において、トナーの虽する粒度分布

因称体、並びに、数トナー祖称体の数定条件とのマッチ を上記の如き範囲に観査することにより、前記のトナー ングが岩常に良好なものとなる。

**甘によった包庇できるが、本格里においてはコークター** マルチサイザー11型(コールター社製)を用いて行っ [0070] トナーの平均粒径及び粒度分布は種々の方

**サナンネク毎の代牧値とする)、対びに、値数分布から 水沼液100~150ml中に分散剤として、界面柏柏** ャーとして100 mmアパーチャーを用いて、トナーの N (R) - I I (コールターサイエンティフィックジャ パン社製)が使用できる。 徴定方法としては、自記電解 た。それから、本発明に係る体徴分布から求めた重由基 **水めた匈数萬郡による3.17ヵm以下の粒子の存在割** 的1%NaCl水溶液を髑製する。例えば、ISOTO る。 気料を配置した国外液は、超中波分散器で約1~3 分間分散処理を行ない、 村配刨定装置により、アパーチ **即の血量平均粒径口√(μm:各ケャンネルの中央値を 【0071】匈外液は、1极塩化ナトリウムを用いて、** 色、 年出しへはアクキラインカンスラホン製物や、0. 1~5m1加え、さらに遡定戦弊を2~20mg加え 体徴,個数を到定して体徴分布と個数分布とを算出し 中 N (西数%) やみらた。

なわち、トナーに留まれる賭酔性が好ましく引き出され ると共に、画像形成装置とのマッチングに非常に優れる 中の栢類成分名有量を閲覧し、後述する特定のワックス カプリのない安定した良好な固像を長期にわたって形成 し得ることが可能となる。また、同時に、低温定権化を 協成すると共に、広い定権徴収を得ることが出来る。す [0072] 本発明の国像形成方法では、トナー組成物 を添加することにより、微小ドット画像再現性に優れ、

05重量%未満である。更に好ましくは、0.02重量 [0073] この協会、トナー中の智器成分は、0.1 白量%未満となるように慰御される。好ましくは、0. %米粒にむる。

パインダー抽脂組成物の製造時に用いる溶剤や未反応モ **旬の型反応物、回えばステァンの数化分解から生じるべ** ンメアルデヒドや安島各段、更には他のトナー構成材料 中に残留する低分子量成分やトナー製造時に発生する低 一位符件上のトナー語を値めて疎隔化する際には画像形 成装置から受ける外力に対し、トナーの機械的強度を高 神性等にも配成を取する。トナー中の細胞成分合有曲が [0014] 本発明において、輝発成分とは、後述する / マーはもちん、米反応モノマーから原生する低分子 分子量成分等が含まれる。この中でも特に樹脂製造時に 用いる啓剤や米反応モノマーの費留成分は、トナー組成 物を部分的に可塑化することが多い。 本発明の如くトナ めておくことが留まれるが、トナーの低温定着性や現像

とにより、磁性粒子粉末の良好な分散状態とその状態で の長期安定化を適成することが可能となり、トナーの路 存すると可塑効果を増大させる為、餃ワックス成分のみ 面、蚊ワックス成分の再結晶の成長や相分離も容易とな る。そこで、トナー製造に際し、酸ワックス成分の分散 特性が格段に向上する。また、画像形成装置とのマッチ 前後の残存容剤や未反応モノマーの存在曲を制御するこ ならず、他のトナー構成材料の分散速度が強くなる反 ソグも優れたものとなる。

【0075】すなわち、駁ワックス成分分散前のパイン 3, 000 p p m、且つ、米反応モノケー量で50~3 00ppm、酸ワックス成分を無溶酸低級等により分散 数米反応モノ々ー曲は150ppm以下の範囲内に制御 した後の散残存格剤量は1,000ppm以下、且つ、 ダー樹脂組成物中の御発成分の残存溶剤曲は300~

を用いる方法は、トナー用パインダー樹脂製造時に用い ◎ガスクロマトグラフィー (GC)を用いる方法等の公 知の方法を適用することが出来る。これらの中でもGC [0016] 本発明において、トナー中の揮発成分の定 由力法についたは、<br />
囚然天祥等により、<br />
力影時の組由数 少量として測定する熱血量測定(TG)を用いる方法、 る格型や米反応モノァーの数留成分を定権する場合に は、伸に有効な方法である。

【0011】本発明において、トナー中の揮発成分をT Gにより定量する場合、サンプルを200℃まで加熱し た際に観測される加熱域曲分より求められる。具体例を

以下に配す。

:TGA-7, PE7700 (パーキンエル 【0078】 (LGの製炉条件) 統領

**昇極滋度:10℃/min** 西庇蝦境:N2雰囲気下

マーな製

樹脂製造時に用いる溶剤や米反応モノァーの製留成分等。 【0079】また、トナー組成物やパインダー植脂中の をGCを用いて定量する場合の具体例を以下に配す。 [0080] (GCの遺原条件)

: GC-14A (島苺製作所社製)

:裕服シリカキャピラリカラム(J&W (サイズ…30m×0, 249mm、液柏…DBWA SCIENTIFC控制

100m1のアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をし くる。次に現像剤400mgを上配溶媒で10mlの溶 液とする。30分間超音改振とう機にかけた後、1時間 : 2. 55mgのDMFを内部標準とし、 牧園する。女にO.5ヵmのフィルターた譲過をする。 打ち込み就料量は4m1とする。 X、腹厚…0.25µm)

: FID (スプリット比…1:20) [0081] 核田器 ಬ

0. 1面量%を超えた状態で後述するワックス成分と共

9

**特開平8-297413** 

キャリアガス: Noガス

オープン温度:10℃→220℃(10℃で2分待機 後、5℃/分の割合で昇温)

在入口温度 : 200℃

容液に対象となるモノトーを加えた模型サンプルについ て同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマーと内部標 検量線の作成:サンプル容液と同様のDMF、アセトン : 2000 検出器温度

[0082] 本発明に好適なワックス成分は、示芸走査 熱量計により測定されるDSC曲線において、昇祖時に 10~130℃の倒域に最大吸熱ピークを示し、敵最大 吸熱 ピークのピーク 温度に対して±9℃の範囲に降温時 の最大発熱ピークを有することを特徴とする。 準品DMFの重量比/面積比を求める。、

り、均一に分散した骸ワックス成分による離型効果が効 【0083】昇祖時のDSC曲線において、上記温度倒 城で鮫ワックス成分が酸解することによりトナー製造時 には、前記揮発成分と共存することにより、パインダー 樹脂に適度な可塑効果を及ぼし、均一なトナー組成物を 与える。また、トナー製造後には良好な定着性はもとよ 果的に発現され、定着倒域の確保、更にはトナーの現像

明に係るワックス成分は、鮫ワックス成分を含有するト ナー組成物が定着装置で加熱された際、後述するパイン ものとなる。しかし、このようなワックス成分は、再結 **晶速度が速く、相分離を起こし易いので、トナー中での** 分散不良,画像形成装置から受ける外力によるトナー劣 化,更には長期保存によるワックス成分のブルーミング 毎の問題を招いていたが、前述した様にトナー組成物中 ばかりか、数ワックス成分の分散前のトナー構成成分中 この発熱ピークが昇温時の核吸熱ピークに近い温度倒壊 ゲー樹脂を瞬時に可塑化するため、低温定替に大きく質 **載ししし、数パインダー樹脂との相乗効果により離型性** をも効果的に発揮することができ、低温定着性と耐离温 る。また、均質な状態のワックスが分散することで解棄 袮覧に悪影響を与えず、トナーの現像特性が更に優れた の揮発成分の残存量を精密に制御することで解決される 構成成分の分散状態が飛躍的に改善し、トナーの諸特性 [0084] 一方、降温時のDSC曲線では、紋ワック に存在することは数ワックス成分がより均質であること を示しており、この蓋を小さくすることにより、餃ワッ クス成分の熱応答性が迅速なものとなると同時に、過度 の可塑効果を控制することが出来る。したがった、本発 に含まれる揮発成分量を制御することにより、各トナー ス成分の凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。 オフセット性の両立を高度に違成することが可能とな

ンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその 次のようなワックスから得られるものである。パラフィ [0085] 本発明に好ましく用いられるワックスは、

オワフィンワックス及びその税当体が挙げられ、税当体 フィッツャートログショワックス及びその配導体、ポリ に酸化物や、ピニル系モノマーとのブロック共重合物、 **誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその競導体** グラフト変性物を含む。

びその誘導体、脂肪酸及びその誘導体、酸アミド、エス [0086] 七の街のワックスとしては、ナルコール及 テル、ケトン、硬化ひまし袖及びその誘導体、植物系ワ シクス、智徳米ワシグス、餌物米ワシクス、ペトロラク タムも利用できる。前記誘導体には、ケン化物、塩、 ルキレンオキサイド付加物、エステルが含まれる。

ル、アルコール紡導体、脂肪酸、酸アミド、エステル或 の副生成物;高分子虫のポリアルキレンを敷分解して得 を用いて重合した低分子量のポリアルキレン及びこの時 からなる合成ガスから勉媒を用いて得られる炭化木群の 森留費分、或いはこれらを水漿添加して得られる合成炭 化水粧;から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤 ルキレンを高圧下でラジカル組合或いはチーグラー勉模 **られる低分子曲のポリアルキレン;一酸化炭紫及び木葉** いは、モンタン系歓導体である。更に、脂肪酸の不純物 [0087] 中でも好ましく用いられるワックスは、ア が添加されていてもよい。 収いは、直鎖状のアルコー

チレンの如きアルキレンを国合したもの及びこの時の副 生成物、フィッシャートロプシュワックスの如き炭紫製 【0088】 物に好ましいものは、チーグラー触媒でエ が数千、特に千ぐらいまでの炭化水類を田体とするもの が良い。

を予め除去してあるものも好ましい。

[0089] これらのワックスから、プレス発汗街、符 分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用い られる。また分別後に、酸化やプロック共宜台、グラフ ト変性を行なってもよい。例えば、これらの方法で、低 ば、融液晶析及び結晶ろ別)等を利用して、ワックスを 更にこれらから低分子量分を除去したものなどの任意の 剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化(例え 分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したもの、 分子母分布を持つものである。

8

**しである。これらの低分子曲ワックス成分は、重量平均** 分子曲 (Mw) は3万以下、好ましくは1万以下のもの が紐ましい。更に好ましくは、Mwが400~3,00 [0090] 特に本発明に係るトナーに低分子量のワッ 0、数甲均分子曲 (Mn) が200~2,000、更に クス成分を添加することは、本発明の好ましい形態の-Mw/Mnが3.0以下であることが値ましい。

[0091] このような分子量分布を特たせることによ り、トナーに好ましい物理的特性を持たせることが出来 5。 すなわち、上記範囲より分子量が小さくなると熟的 影響や機械的影響を過度に受け易く、龍オンセット性や 保存性に問題が生じる。また、上記範囲より分子量が大 50 きくなると、酸化合物の添加効果が消失するだけでな

ន

【0092】更に本発明に好ましく用いられる低分子量 **、国像形成被憧とのマッチングに問題を生じる。** ワックス成分は、下配一般式

[0093] [R:政化水幣勘を示す。

**量%以上含有させることにより本発明の目的を高度に遊** 成することが出来る。すなわち、後述する結婚根脂との Y:水穀ಁ丸、カルボギシル剤,アルギルエーテル樹,エ エーションクロセトグランによる血費中均分子由が30 00以下の化合物を60重量%以上、好ましくは10重 スタル勘, スルホニル勘を示す。」を存するゲルパーミ レンアングだ芸花に収砕かせる。

[0094] 具体的な代合物例としては、

(A) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) nCH<sub>2</sub>OH

(B) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>n</sub>CH<sub>2</sub>COOH

(C) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>m</sub>CH<sub>3</sub> (D) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) nCH<sub>2</sub>COO (CH<sub>2</sub>) nCH<sub>3</sub>

(E) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) nCH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H

神を指げることができる。これらの化合物は、(A)化 (n=約20~約200, m=0~約100)

**中物の認道体であり、主義は回義状の飽和炭化水器であ** る。化合物 (A) から誘導される化合物であれば上配の 別に示した以外のものでも使用出来る。

【0095】上配低分子量ワックス成分で幹に好ましい 別定される段階数分布において段階数が25以上、更に は35以上、仲には45以上を主成分とするものが好ま しい。そした炭紫穀(メチレン殻1個)に応じた現われ るアークが校林教で10年に規則的な強弱が現むれる伝 5のとしては、ガスクロマトグラフィー (GC) により 分子曲合成ワックス成分が、可塑効果の則衡が容易で、 本発明に好ましく用いられる。

[0096] 現像特性,定権性,耐高温オフセット性等 のトナーの賭学性をパランス良く、高度に造成する為に は、最大のピークが段階数25以上、特に30以上、さ [0091] 本独明においてDSC創定では、ワックス の既のやり吸りを割成しその谷物を裁割するので、割応 原理から、高精度の内熱式入力補償型の示益走査際量計 や慰宕することが好ましい。 倒えば、パーキンエルャー らには36~160にあるものが好ましく用いられる。

[0098] 澂庇方法は、ASTM D3418-82 に即じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回 界温, 路温させ前層間を取った後、温度速度 10℃/m inで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用い 比較のDSC-7が利用できる。

[0099] 本独明においてワックスの分子由分布はG PCにより欠の依存で図印される。

**松間 :GPC-150C(ウォーターズ牡駁)** カラム:GMH-HT(杖ソー社製)の2道 【0100】 (ワックスのGPC製成条件)

: 135°C

:olジクロロベンむン(0.1%アイギノーグ 智

: 1. 0ml/min. 規定

もたっては単分散ポリステァン探勘式がにより作成した 分子母較正曲線を使用する。さらに、MarkーHon wink粘度式から導き出される数算式でポリエチレン 【0101】以上の条件で劉庇し、武林の分子由貸出に 試料 :頒度0、15直量%の試料を0、4m1柱入 換算することによって算出される。

スクロマトグラフィー (GC) により次の条件で測定さ 【0102】本発明においてワックスの炭素数分布はガ

(GCの製所条件) [0103]

: HP 5890 ツリーズ!! (歯巨角 気 弁取) :SGE HT-5 6m×0. 53mm IDx0, 15 µm カラム

キャリアガス:He 20ml/min Consta

nt FlowMode ន

オーブン温度:40℃→450℃

在入口温度 :40℃→450℃

検出器温度 : 450℃

・レフシンナーロントローと左 FID 核田器 在人口

**し、最適消由を一定に保ちしし割定し、nーパテレイン** [0104] 以上の条件で注入口を圧力コントロール を模類サンプルとして用いた。

た磁性トナーを用いることは、本発明の画像形成方法の 【0105】トナー組成物中に磁性粒子粉体を分散させ 好ましい形態である。 【0106】本発明に係るトナーを撥供トナーとする場 キング時の空隙率を0. 50~0. 10とすることでト **台、蚊母性トナーは下記の式で定義されるトナーのパッ** ナーの帯観特性が向上し、良好な画像を形成する。

[0101] 空隙卒= (耳密度-タップ密度) /真密度 のパッキング時の空散母が0.50米額の状態や路模株 【0108】一般にトナーは、主に現像剤阻特体とトナ 一規制プァード関か母接件関が行われる。 数路指トナー 気が繰り返されると摩抜帯電が過剰となるばかりでな

く、トナー粒子按固の劣化を加張させる。また、0.7 0を超えると十分な卑抜帯電が得られない。 特にこの頃 向は、上述の如き微粒径のトナーを用い、トナー祖特体 Fのトナー層を避層化した場合に顕著となる。

[0109] 本発明においてトナーの耳密散は以下のよ **心につん窓所する。** 

する。このサンブルの体積及び直盘を測定し密度すを求 【0110】トナー約1gをIR測定用錠剤成型器にv れ、約200kgf/cm²の圧力で1分間加圧し成型

【0111】本発明のトナーのタップ密度の測定はパウ 数パウダーテスターに付属している容器を使用して、数 パウダーテスターの取扱説明春の手履にしたがって測定 ゲーテスター (ホソカワミクロン (株) 社製) を用い、

組成及び構造を特定のものとすることで、画像形成方法 発明者らは、磁性トナーに添加される磁性粒子粉末につ 一担枠体上のトナー届を详層化している為、トナーの有 する特性を引き出すことに優れており、特に、数トナー の疫面特性を良好に反映することが出来る。そこで、本 とのマッチングが極めて良好で、得られる画像の種々の [0112] ところで、本発明の画像形成方符は、トナ いても鋭意検討したところ、鞍磁性粒子粉末の最接面, 特性が格段に向上することを見出した。

ましい。 更に好ましくは、ケイ繋元繋の含有率が鉄元幕 を基準として、0.4~2.0重量%であり、且つ、数 磁性酸化鉄粒子の最被面におけるFe/Siの原子比が [0113] 本発明に係る磁性トナーでは、磁性酸化鉄 粒子のケイ漿元繋(Si)の含有容が鉄元繋(Fe)を 基準にして、0.2~3.0国金%であり、且つ、繁ロ 0.8~6.0である磁性粒子粉末を含有することが好 性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が

[0114] 特に好ましくは、眩酸化鉄粒子致面を、更 に反応性を有する数面改質剤で被覆する2段処理を施し 1,2~4,0である磁性粒子粉末である。 た磁性粒子粉末である。

鉄粒子の内部と最表面の双方に存在する。すなわち、数 路性酸化鉄粒子の製造に躱し、鉄元群(Fe)に対して [0115] 本発明に係る磁性酸化鉄粒子では、酸磁性 数化鉄中に含有されるケイ菜元菜は基本的に酸磁性酸化 ケイ繋元繋換算で0.4~2.0箇量%に相当する水路 性ケイ酸塩の添加や折出条件を制御することにより、骸 磁性酸化鉄粒子中に存在するケイ繋元器の分布が内部か **ら数面に向かって道統的、又は、段階的に増加し、数数** 面にてFe/Siの原子比が0.8~6.0となる様に 調整される。これにより最安面に存在するケイ類化合物 は眩眩性酸化鉄粒子接面に強固な構造をもって存在する ことが出来るので、駭磁性酸化鉄粒子をトナー中に舐加 し使用しても教画状態は殆ど変化しない。

【0116】また、蚊磁性酸化鉄粒子の最接面のケイ類 原子量は、本発明に係る磁性粒子粉末の流動性及び吸水 性と相関が有り、眩眩性粒子粉末を含有する磁性トナー のトナー物性に大きな影響を与える。更には、眩磁性粒 子粉末を反応性を有する安面改質剤で処理する際の安面 処理状態にも関与する。

トナーの流動性の改善程度が低い。逆に、Fe/Si原 る協合、ケイ珠元琳に鞍踏柱敷化鉄粒子の内部に多く存 在することになり、磁性トナーへの改善効果、伸に磁性 [0117] 鮫磁性酸化鉄粒子中のケイ葉元繋の含有率 が0. 2重量%未満でFe/Si原子比が6. 0を超え

が掛げられる。

**特闘平8-297413** 

(12)

子比が0. 8未満の場合、ケイ漿元繋の大部分が歓磁性 数化鉄粒子の表面近傍に存在するので高楹環境下におけ る帯電性に支値を来す。また、この様な状態の磁性酸化 鉄粒子に後述の如き要面処理すると、処理剤の被覆状態 が不十分となり好ましくない。

し、好ましくない。逆に、Fo/Si原子比が0.8米 0を超える場合、ケイ繋元繋の添加効果が発現しづらい か、結婚樹脂中への分散性も低下し、磁性トナーの現像 [0118] 一方、鞍磁性酸化鉄粒子中のケイ繋元繋の 含有容が3.0重量%を超え、Fe/S;原子比が6. ばかりか、蚊磁性酸化鉄粒子の磁気物性に影響を及ぼ 趙の場合、高楹撰境下での特色性に支障を来すばかり 特性や耐久性に問題を生じる。

【0119】本発明において、磁性酸化鉄粒子の最表面 比は、X様光電子分光法 (XPS) によってそれぞれ以 におけるFe/Si原子比及び後述するFe/A1原子 下の条件や盥筋される。

[0120] 装置 : ESCALAB, 200-X型 X模光电子分光装置 (VG社製)

20 X核原:Mg Ka (300W)

分析衡模: 2mm×3mm

工数(株)社製)を使用し、けい光X梯分析通則「JI は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080 (理学電機 S K0119」に従って、蛍光X軟分析を行うことに [0121]また、磁性酸化敏粒子中のケイ繋元署量

[0122] 本発明に係る磁性酸化鉄粒子の好適な形態 としては、蚊磁性酸化鉄粒子の内部と最衰面の双方にお けるケイ難元難の存在状態を好ましく慰御した後、繁磁 性酸化鉄粒子の装面を反応性を有する装面改質剤で被覆 より割定する。

[0123] 本発明における反応性を有する数面改質剤 としては、シラン化合物、チタネート化合物、有機ケイ 処理を行う。

ジッロキサン、1,3-ジピニルテトラメチルジッロキ チルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエト キシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロ ルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニ **たジケロ たシレン、 ヘンジ たジメ ヤ た クロ トンサン、 ブ** ロムメチルジメチルクロルシラン、ロークロルエチルト クロガメチルジメチルクロルション、トリオルガノシア ンメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリ オルガノシリルアクリレート、ピニルジメチルアセトキ シンラン、ジメチルエトキシンラン、ジメチルジメトキ シション、ジフェニルジェトキシション、ヘキサメチル **サン、1、3ージンドリクドトツメヤイジンロネサン語** 【0124】磁性酸化鉄粒子の要面処理に使用されるシ ラン化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメ リクロルジラン、B-クロルエチルトリクロルジラン、 **報化台物等が挙げられる。** 

ト:インプロボキシチタン・トリスジオクチルホスフェ ロギキンチタン・トラインスアナフート・インプロぶや シチタン・ジメタクリレート・インステアレート: イン **しト:インプロポキシチタン・トリN-HチルアミノH サルアミナト:チタニウムピスジオクチルピロホスフェ ートオキシアセート: ピスジオクチルホスフェートエチ** フンジギクチグポスファイト・ジーnー/トキツ・パス [0125] 虫た、チタネート化合物としては、インブ **どロ だ サッチ ケン・トリ ド アック ペン カン メ ケ ギ ナー** トリエタノールアミナトチタン棒が治げられる。

【0126】存機ケイ繋化合物としたは、シリコーンギ イルが쒐げられる。好ましくはシリコーンオイルとして は、温度25℃における粘度が30~1000センチス ローンギムグ、レシ獣斑ねツリローンギムグ争が卒まつ ンガイグ、メヤガショーグジョーンガイグ、ローメヤ ラスヤフン製物 シンローンギイグ、クログレドリグツン トークスのものが用いられる。例えばジメチルシリコー

0.05~5.血量部部加され、被覆処理が描される。 よ 【0127】上記の如き反応性を有する教面処理剤は、 9 年上へは、0.1~3 日由街、参に卒ましくは0. 処理毎体となる路柱酸化鉄粒子 100 年毎的に対し、 1~1. 5世俗的かめる。

[0128] 本発明に係る磁性粒子粉末は、例えば、下 **記が知り製油される。** 

**ン长路張いか区 だかせ しなのされ 大製 分解 一歌 コロイド** ことによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、前 4~2. 0質者%)の1~50%を添加して、更に85 を合む第一数塩反応水溶液に、酸素合在ガスを通気する 80米酸化アルカリ米溶液又は柱配水酸化粧一鉄コロイド かわり知一飲塩のいずれかにあらかじめ水可溶性ケイ酸 4~2、0昼世%)の50~99%数加し、85~10 0℃の温度範囲で加無しながら、酸紫含有ガスを通気し いからケイ群元群を合有する磁性酸化鉄粒子を生成させ る。その後、敬化反応特丁後の慰闍液中に残存するFe 2+に対して1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液及 ~100℃の塩度範囲で加熱しながら、酸化反応したケ 【0129】 サナ、第一鉄塩水路液と敷架一敷水路液中 のFe5+に対し0、90~0、99当角の木製化アルカ **て酸化反応をすることにより、哲配水酸化粧一飲コロイ** 塩を鉄元繋に対してケイ繋元繋投算で、会合有曲(0. **び残りの水町路性ケイ酸塩、すなわち、全合有歯(0**・ **イ製元群を合在した磁性酸化鉄粒子を生成させる。** 

いるアルカリ柱影陶液中に水可路柱アルミニウム塩を生 良粒子に対したアルミ形整数質で0.01~2.0位由 は、貸ケイ類元類を含有する磁性酸化鉄粒子が生成して %になるように添加した後、pHを6~8の範囲に觸整 **した、独和優分駅敷田にアクミを暇欠他とした**が出かれ [0130] 次いで、アルミ水酸化物で処理する場合 2. 欠いたロ道、大院、既轄、外母する。

**一ル型混罅機、又は、らいかい機を用いた場合、圧縮作** して、せん断作用によって鞍表面改質剤を引き延ばしな がら臨性粒子粉末の凝集を解き、更に、へらなや作用に より均一処理が描されることにより、個々の粒子教面が スラリー化し、撹拌しながら救面改質剤を添加する方法 とを金儀なくされ、トナー中に添加する際、均一分散が 困難となり好ましくない。 一方、乾式処理法としてはへ ンシェルミキサーやスパーミキサー毎の高速撹枠機を用 いる方法 ヒシンプンソッシクストーワーの知さ ホイール 用により磁性粒子粉末の粒子間に介在している反応性を 有する数面改質剤を数磁性粒子粉来数面に押し広げ、そ 高度に被覆処理された本発明に係る磁性粒子粉末が得ら [0131] これらの犠牲酸化鉄粒子は、必要に応じて **並ののかき反応性を有する表面改質剤により粒子接面が** 破糧処理される。被罹処理の方法としては、乾式処理法 と楹式処理法の2つの方法が挙げられる。核楹式処理法 は、戯性酸化飲粒子を水、又は、有機溶剤に分散させて 分散性をも向上させ、粉体特性を好ましく魍魎すること が可能である後者の方法が選択される。すなわち、ホイ であり、脱水や乾燥の工糧でケーキ状の軽集物となるこ が、本発明では磁性粒子粉末の装面処理を施しながら、 型配核機、又はらいかい機を用いる方法が挙げられる

[0132] 本発明では、磁性酸化鉄粒子への反応性設 面改質剤の添加方法としては、数反応性装面改質剤を直 段、又は、低沸点の溶剤に溶解した後、噴霧する。 [0133] 反応性数面改質剤の固定化を促す為、被覆 【0134】すなわち、被覆処理時の発熱温度を40~ 処理時の摩擦による発熱温度と磁性酸化鉄粒子が保持す る水分量は下配の如く刨御される。

0. 4~1. 0 重量%の範囲にする。これにより、前記 に倒示した哲さシシン等の指水分解とその後の結合反応 を促進すると共に、アルコールの如き分解生成物を気化 させ、除去することができ、トナー用磁性粒子粉体とし 110℃、且つ、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量を て好ましいものとなる。

[0135] なお、被覆処理時の発熱温度は、用いるホ 回転数)や処理量により調整され、外部から加熱しても イーン型語់核機、又は、かいつい機の処理強度(荷鱼)

は、後述する様に酸磁性酸化鉄粒子のケイ漿形漿含有量 [0136]他方、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量 と牧団篠油で艶御する。

は、予め嫁磁性酸化敏粒子を25℃/65%RHの環境 **を温気しながら130℃に質萃を加整しその際の核筋**大 【0137】本発明において、磁性酸化鉄粒子の水分面 下に一昼夜放置した後、微量水分割定装置AQ-6型及 を用い、**蛮霖ガスキャリア**0.2リットル/min び自動水分気化装置SE-24型 (平沼産業(株)社 分量の測定を行う。

数塩類、加水分解等で生じるソル状ケイ酸等のケイ酸が [0138] なお、本発明に使用する磁性酸化鉄粒子に 例示される。また、私加する水可容性アルミニウム塩と  **祝加するケイ酸化合物は、市販のケイ酸ソーダ等のケイ** しては、強酸アルミ毎が倒示される。

7、より好ましくは0. 5~0. 1を徴足することであ

\* 治腹は0.3~0.8で、好ましくは0.45~0.

特団 13 - 13 - 13

る硫酸鉄の利用が可能である。さらに塩化鉄等の使用も [0139] 第一鉄塩としたは、一般的に揺骸形チタン 製造で副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生す

[0140] さらに本発明に好適な磁性酸化鉄粒子の平米10 平均空高より算出した磁性酸化鉄粒子の設面截(m<sup>1</sup>/g) 平滑度 = 東週レで褐た磁性酸化鉄粒子のBBT比表面積(m<sup>3</sup>/g)

[0143] ここで、磁性酸化鉄粒子のBET比較面積 の映画は次のようにして行う。

を使用し、吸着ガスに蛮葉を用い、BET多点法により 求める。サンプルの前処理としては、50℃で10時間 (株) 製、全自動ガス吸着量測定装置:オートソープ 1 【0144】BET比較面積は、砂茂アイオニクス の脱剣が行う。 [0145]また、平均粒径の測定及び磁性酸化鉄粒子 の表面積の算出は次のように行う。

ន

温定後、投影径の中のMartin径(定方向に投影面 積を2等分する繰分の長さ)を測定し、これを個数平均 撮影し、4万倍に拡大したものにつき、任意に250個 [0146] 磁性酸化鉄粒子の透過型電子顕微観写真を

[0147] 数面積の算出には磁性酸化鉄を平均粒径を 直径とした軟形と仮応し、通常の方法で臨性酸化鉄の密 度を測定し数面積の値を求める。

8

### 校回籍 = (密度) × (平均粒径)

[0149] 上記の如き製造方法により得られた磁性粒 子粉末では、ケイ塀元繋が磁性酸化鉄粒子の内部と敷数 面の双方に存在し、蚊磁性酸化鉄粒子の中心部から吸数 [0150] 更に、磁性酸化鉄粒子をアルミ水酸化物で **処理する場合、アルミニウム元禁は、基本的に磁性酸化** 鉄粒子の装面及び装面層のみに存在するものである。 面にかけて倒⊈的に増加している。

[0152] 磁性酸化鉄粒子のಷ密度が0.8g/cm の被覆処理が不十分となるばかりか、トナー製造時にお 数磁性酸化鉄粒子の硫密度が0.8g/cm3以上、好 3未満の場合、緊磁性酸化鉄粒子への反応性表面改良剤 【0151】本発明のより好ましい米の一つとしては、 ましくは1.0g/cm<sup>3</sup>以上を摘足することである。 ける他のトナー材料との物理的混合性に悪影響を及ぼ し、磁性酸化鉄粒子の分散性が低下する。

[0153] 本発明における磁性酸化鉄粒子の関密度 tr、超均式験沿「JIS K 5101」に替じた作

る。本発明での平滑度は、磁性酸化鉄粒子の表面の細孔 の曲に脳係し、甲治既が0.3米徴の協合、強性酸化飲 【0141】本発明において磁性酸化鉄粒子の平滑度は の数面の細孔が多く存在し、水の吸着が促進される。 欠のように求める。 0142

は、アルミニウム元架に換算して0.01~2.0重盘 [0154] さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子 %のアルミ水酸化物で処理されていることが好ましい。 より好ましくは、0.05~1.0重曲%である。

[0155] 核磁性酸化鉄粒子に含有されるアルミニウ は、アルミニウム元琳を含まない磁性体と比べて良好な ものとなると考えている。なお、この傾向は、ケイ繋元 の磁性体を構成する鉄等の選移金属元報と酸素の結合に 比べて、アルミニウム元繋と酸葉の結合の分極は大きい ム元琳の一部は酸化物、或いは水酸化物、或いは含水酸 化物等の状態で酸磁性酸化鉄粒子数面に存在する。通常 ために、アルミニウム元繋を含有する磁性体の帯配性 群にしいたも四独かもる。

[0156] アルミ元繋に換算して0.01**重盘**%未満 の場合、その効果は少なく、逆に2.0重量%を超える 協合、磁性トナーの環境特性、特に高値下の帯電特性が 悪化しやすい。

効率が向上する。特にアルコキシシリル基を有するシラ ン化合物やアルコキシチタニル基を有するチタネート化 り帯電特性が最適化されると共に、眩眩性酸化鉄粒子敷 [0157] さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒 隊、徴量のアルミニウム化合物が存在することで、処理 0、さらに好ましくは0、3~2、0である。これによ 子の最被面におけるFs/A1原子比が0. 3~10. 0であることが好ましい。より好ましくは0. 3~5. 面を反応性を有する数面改質剤により被覆処理を行う

施御下の特配参柱が悪化しやすく、10.0を超える母 [0158] 磁性酸化鉄粒子の最安面におけるFe/A 1原子比が0.3米間の勘合、トナーの蝦夷帶性、静に 合物を被面改質剤として選択する場合に有効である。 合には、帯電安定化の効果を得られない。

【0159】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子 は、早均粒径が0. 1~0. 4ヵmであることが好まし い。より好ましくは0.1~0.3 umである。 【0160】 さわに本路明のより好ましい米の一つとし ては、 版磁性酸化鉄粒子のBET比較面積が15.0m  $^2/_8$ 以下、好ましくは $12.0m^2/_8$ 以下を撤足する (16)

特別 13 - 13 - 13 - 13

が始加し、奴母性殴化教粒子を合在した磁性トナーの殴 0 m3/8 を超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸塔性 ことである。 磁柱酸化酸粒子のBET比較固積が15.

国位、 非負在に 形形物を及ばす。

E、より年生しくは、8.0×10<sup>-3</sup>~12.0×10 [0161] 本発明者のは、鋭痕核时の結果、磁性酸化 も重要であることを見い出した。奴債性酸化鉄粒子の金 敦粒子の水分吸着砕性は、その数面における細孔が大き **く配与したおり、値孔容値をコントロールすることが表 插孔鈴鶴が7.0×10−3~15.0×10−3m1/** -3m1/g ためるいとがなましい。

【0162】磁性酸化軟粒子の表面全細孔容積が7.0 **内能力が落しく低下する。そのため、低極下の環境にお** いて、奴母住政化飲を合有している母性トナーは、チャ ×10-3m1/g 朱贇の協合、韓祖製化教哲中の大分保 ージアップしやすく、国後徴収応下や生じやすい。

徴度低下等の膨影響を与えやすい。さらには、磁性酸化 飲粒子の教団細孔は、水分の吸着に大きく関与し、核磁 [0163] 金細孔容積が15.0×10<sup>-3</sup>ml/Rを 組える協合、随着樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒 性酸化鉄粒子を合在した磁性トナーの水分吸着性に大き く影響を与えている。磁性トナーの表面水分面は、トナ 一の帯風砕在に大きく関与している。そのため、高値下 の環境において、酸磁性酸化敏粒子を含有した磁性トナ 一は、放置により吸缩しやすく帯電量の低下を生じ、そ **子から暗柱数分鉄粒子が脱艦し、その結果とした、囲像** の結果、国保護政府下を供じやすい。

子は、表面の梱孔分布において、梱孔Ϥ20 A米楢の梱 (20A~600A) の補孔 (メンロポア) の全比教面 [0164] さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒 孔(ミクロポア)の金比較面積が、細孔径20人以上 間以下となることが好ましい。

ಜ

帯質学性が難しく成下し、さらには帯鏡学柱の回復が困 に影響が大であり、小さな猫孔の笹合は、吸着水が脱着 しにくい。母性酸化鉄粒子の柚孔猛20人来満の柚孔の 金比数面情が、細孔径20人以上の細孔の全比数面積を 因える協合は、収益水が脱締しにくい吸着サイトが、よ る磁性トナーにおいて、時に高温下の長期放置において り多く存在することとなり、蚊母性酸化鉄粒子を含有す [0165] 母性酸化飲粒子の製油細孔値は、水の吸着

[0166] 本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の教面 在典ガスにより吸脱着等温級において吸着側と脱離回の ●油や上記の哲へ慰診するいとた、緊急有限方象粒子の 等温級にヒステリシス (すなわち、益) が、任意の相対 圧における吸脱着の吸着ガス最短が4%以下とすること パ可能となる。

まである。

孔入口が狭く、内恕の笛孔が仄がったいるインクボトグ (すなわち、粒) を生じることは、その値光において笛 【0167】 蛮難による吸脱者等温線にヒステリシル

(水) が脱着しにくい構造となり、駿嶺柱酸化鉄粒子を 含有するトナーにおいて、特に高温下での帯電特性に悪 影響を及ぼすものである。また、上述の如き按面処理方 **生を用いた場合、反応性表面改質剤の核磁性酸化鉄粒子** タイプの箱孔を有しているものであり、吸着した物質 数面への被覆状態が均一なものとならない。 【0168】本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容 費、細孔径20Å未満の細孔の全比安面積、細孔径20 A以上の細孔の全比較面積、及び、金鞣ガスによる吸着 毎温線は次のように求める。

オートソープ 1(豫説アイオニクス(株)社製)を使用 る。サンブルの前処理としては、50℃まで10時間の し、吸着ガスに査禁を用い、相対圧力0~1.0まで吸 **格40ポイント及び既格40ポイントの製にを行い、 d** 【0169】測定裝置としては、全自動ガス吸着装置: B. J. H法により細孔分布を計算し、それぞれ求め e Boerのtープロット法、kelvin式及び 脱気を行う。

は、トナー自体の劣化を未然に訪ぎ、商品位な画像を得 **【0170】以上のように、按面構造を構密に制御した** り、トナー祖特体上のトナー層を薄層化し、高速回転さ せるような過酷な使用条件においても、良好な帯電特性 を維持しプロッチ現象やスリープゴースト現象、更に 磁性粒子粉末を紙加した磁性トナーを用いることによ ることが可能となる。

分は、THF可容分により測定されるGPCの分子量分 0万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有 **布においた、分子曲2,000~3万の窗換にメインが** する分子母5万以上の高分子母成分からなるものが好ま 【0171】本発明に係るトナー組成物中の結婚樹脂成 一クを有する分子量5万米間の低分子量成分と分子量1

ない。特にメインピークのピーク分子量が2,000米 と、験ワックス成分や他のトナー構成材料の分散状態が 間の場合には、上配の如きワックス成分による可塑化が **良化しているので現像特性は向上するものの、定着性が** る。この為、画像微度の低下等の画像欠陥を生じ易くな 5。また、トナーの耐オフセット性も満足なものとなら 急激なものとなるため、耐高温オフセット性や保存性に **<u>国大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易く</u>** なるため、トナーの摩擦帯電も不均一なものとなり現像 十分なものでなくなる。また、粉砕法等によりトナーを 【0172】蚊紘着樹脂のメインピークの分子歯が20 ピーク、もしくは、ショルダーを形成しない場合、トナ 0 0米楠の場合、又は、分子由1 0万以上の領域にサフ **一の機械的強度が低下する為、トナーが劣化し易くな** 特性も悪化する。一方、ピーク分子量が3万を超える 製造する場合には生産性の低下を招く。 **\$** 

[0173] すなわち、数糖類樹脂成分のGPCの分子 **由分布を上記のように特定することにより、トナーとし** ස

て求められる賭粋性のパランスを取り易くすることが出

ち、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比 面積比を0. 5~25%とすることで本発明の画像形成 方法とのマッチングが非常に良好なものとなる。 すなわ が15%を超えると、トナーの機械的強度が低下し、上 述の如き問題がより顕著となる。更には、トナー祖特体 やドラム被面へのトナー融格等、画像形成装置とのマン チングにも支障を生じる。一方、分子量100万以上を 成材料の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像 る。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久 [0174]また、本発明に係るトナーの結婚樹脂成分 0 0 0 以下を示す低分子歯成分の面積比が 1 5%以下で あり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の 示す高分子曲成分が0、5%未猶の場合、他のトナー構 は、実質的にTHF不容分を含まず、THF可容分によ り割定されるGPCの分子由分布において、分子由1, 形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くな

ಜ 生じ、低温定着性と耐高温オフセット性のパランスを取 カブリや高温高温環境下での画像過度低下が顕著なもの となる。逆にTHF不容分や分子量100万以上の高分 ナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均 性の悪化を招いたりする。特に低温低湿環境下での画像 となる。特に上述の如きワックス成分を用いた場合、急 徴に可塑化が進行するため、上述の如き問題がより顕著 子量成分が25%を超えて存在すると、低温定替性やト 一分散が困難なものとなり、トナーの均一な摩擦帯電が 得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善 するためにトナー製造時に黙容融張被等により外的に混 合力を高めても、機械的剪断力による高分子鎖の切断を ることが困難なものとなる。

[0175] これらの傾向は、特にトナーの粒子径を徴 粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必須と 【0176】 更に本発明に係るトナー組成物中の結婚樹 する磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

**着性と耐高温オフセット性を高度に適成しつつ、そのパ** が、多官能性重合開始剤、及び/又は、多官能性不飽和 単量体を用いて得られた重合体を用いることで、低温定 ランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更に 脂成分は、THF可容分のGPCの分子量分布におい て、分子鱼10万以上の倒域に相当する高分子量成分 は保存性等を格段に向上することができる。

【0177】本発明者等は、この理由を下配のように考 えている。

た、前配ワックス成分とのマッチングが良好で、可塑化 半容融状態のトナーの弾性を維持することができる。ま もしくは分枝構造を有する前配高分子量成分をトナー組 成物中に含有させることにより、従来の架楯性重合体と 兄人加敷に指揮のトナーの容励的数を高めることなく、 [0178] すなわち、THFに可溶な観やかな架橋、

成分により可塑化された低溶融粘度部分との粘度差を解 現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を増す **たも劣化を抑制することが可能となり、数画像形成装置** 向上した。また、上記のような構造を有する高分子量成 分を液加することで、トナー製造時に熟路服成核を組る ことにより局部的に相分離した前配揮発成分やワックス 消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することがで きる様になるので分散状態が相乗的に良化し、トナーの こともできるので、画像形成装置から受ける外力に対し これにより、低温定着性と耐高温オフセット性が格段に された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。 とのマッチングも容易となる。

[0179]本発明において結婚相間成分の分子量分布 はGPCにより次の条件で測定される。

カラム:K F 8 0 1 ~ 7(ショウゲックス社製)の7 適 **装置 :GPC-150C(ウォーターズ社製)** [0180] (粧脂のGPCの製成条件)

温度 : 40℃

溶媒 : THF

消滅 : 1.0m1/min.

**試料 :濃度0,05~0,6重盘%の試料を0,1m** 1 在入

[0181] また、武杼は以下のようにして作製する。 [0182] 試料をTHF中に入れ、数時間放置した

~0. 5 μm、たとえば、マイショリディスクH-25 後、十分板とうしTHFと良く鹿ぜ(武料の合一体がな くなるまで)、更に12時間以上静置する。このときT その後、サンブル処理フィルター(ポアサイズ0. 45 ソ サイエンス ジャパン社製などが利用できる) を通 -5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマ HF中への放置時間が24時間以上となるようにする。 過させたものを、GPCの試料とする。また試料撥度 は、樹脂成分が上配濃度となるように調整する。

あたっては単分散ポリスチレン模型試料により作成した [0183] 以上の条件で箇府し、武林の分子由韓田に 分子量数正曲線を使用する。

HF不裕分を含まないことが好ましい。 具体的には樹脂 組成物基準で5重量%以下、好ましくは3重量%以下で [0184] 本発明に係るトナー組成物は、安質的にT

[0185] 本発明でのTHF不符分とは、トナー中の ターとして使うことができる。THF不容分とは、以下 **樹脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリ** 架構成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメー マー成分(実質的に架橋ポリマー)の重量割合を示し、 のように測定された値をもって定義する。 **4** 

[0186] 即ち、トナーサンプル0. 5~1. 08を o. 86R) に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒 秤曲し (M18)、円筒値板 (例えば東洋値板社製N

としてTHF100~200m1を用いて6時間抽出

න

\*る。THF不镕分は、下記式から求められる。 [0187] [数4] つ、路積によった毎日かれた巨路成分やドンがフートフ た後、100℃で数時間真空乾燥し、THF甲溶樹脂成 分量を存量する( $W_2$ g)。トナー中の磁性体あるいは

1 × 1 0 0 が重な作事で、 $\dots_2$ 。、 $\dots_2$ 。、 $\dots$ の組合を( $w_1$ g)とす。  $W_1$  — ( $W_0+W_2$ )

 $(W_1 - W_6)$ THF不符分(%)=

[0189] 本発明に好ましく用いられる結婚樹脂を製 従来公知の重合法等により高分子量重合体もしくは、低 低分子量成分の存在下では、本発明に所図の十分な高分 ものにならないも、枯着樹脂中の未反応モノマーの費留 量も増える傾向にあり、本発明に係るワックス成分との **マッチングに支障を生じる。したがって、本発明に係る** 結准相相の製造方法としては、敷溶液プレンド法が最も で組合し、欠いた配路型する路波プレンド弦、また、神 均一な分散,相容の点で問題があり、また、2段階重合 **掛だと均一な分散性等に利点が多いものの、低分子由**面 な低分子量成分が副生成する等の欠点を生じる。逆に高 分子貴成分の存在下では低分子虽成分の宜合度を制御す ることが困難で、特に分子曲1,000以下を示す副生 成物量が増加し弱く、また、モノターの簡化母も十分な 【0188】THF不符分を5mm%を超えて含有する 過する方法として、溶液気合法により高分子量低合体と 低分子量重合体を別々に合成した後にこれらを溶液状態 に溶解し、これを重合し、結着根脂を得る所謂2段階重 合体成分存在下で行う場合は、数低分子量宜合体成分を 子曲成分の合成が非常に困難でわるだけでなく、下必要 後、該重合体成分を他方の重合体成分を与えるモノマー 出版像により招級配装するドウイブワンド街、かつに、 高分子最成分以上に均置することが出来ないばかりか、 分子量置合体の何れか一方の重合体成分を生成させた **<b> 中部等が掛げられる。しむし、ドウイグフンド拍かは、** と、馬度に低温定着化を適成することが出来ない。

[0190] 本発明に係る結構補脂の低分子量宜合体成 0:10であり、年に怒張グレンド符にて製造する場合 5。また、溶液混合時に粘度が上昇し、結準樹脂構成成 分と高分子自由合体成分の組合自由比は30:70~9 には50:50~85:15かわる。0m0、穀夷分子 量成分がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化す

分の柏符性や分散性が悪化したり、結構樹脂の分子質の 切断を招く。 更にこのような結婚被照と他のトナー構成 対対とを容融范線しても、数トナー権成材料の分散不良 や偏折を引き起こす。逆に数高分子量成分が上記範囲よ り少ないとトナーの耐高温オフセット性が不十分なもの

[0191] 本発明に係る結構推開の高分子曲成分の合 成方法として本発明に用いることの出来る宜合法とし となるばかりか、現像特性の低下を引き起こす。 て、乳化血合法や配適血合法が挙げられる。 ト、2,2ーピスー(4,4ージーtーブチルパーオキ

ಬ

【0192】このうち、乳化血合法は、水にほとんど不

答の単曲体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水 相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行

着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易で と水柏とが別であるから停止反応滋度が小さく、その結 に、血合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生 あること等の理由から、トナー用パインダー樹脂の製造 り、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相) 段をが数値均中かめるために、トナーの財油においた、 う方法である。この方法では反応熱の関節が容易であ 果宜合滋度が大きく、高宜合度のものが得られる。更 方法として有利な点がある。

[0193] しかし、添加した乳化剤のため生成塩合体 が不純になり易く、餌合体を取り出すには塩析などの撥 作が必要で、この不便を避けるためには懸濁血合が好都 命である。 [0194] 慰濁重合においては、水米溶媒100<u></u>重曲 **したは、ポリアニケアクローグ、ポリアニケアクローク** 部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系容 媒に対するモノター由等で適当由があるが、一般に水光 路楪100個歯部に対して0.05~1個歯部が用いる れる。重合温度は50~95℃が適当であるが、使用す 部に対して、モノター100重量部以下(好ましくは1 0~90盧量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤と る開始剤、目的とするポリャーによって適宜避択すべき

多官能構造を有する多官能性重合開始剤を用いることが [0195] 本発明に用いられる結婚樹脂の萬分子量成 分は本発明の目的を遊成する為に、以下に例示する様な なまし、

メチルンクロヘキサン、1,3ーピスー(tープチルパ ジメチルー2, 5ージー (tープチルパーオキシ) ヘキ シンー3、トリスー(tーブチルパーオキン)トリアジ ン、2, 2ージーtーブチルパーオキシブタン、4, 4 ドロテレフタレート、ジーt-ブチルパーオキシアゼレ 1, 1ージーtーブチルパーオキシー3, 3, 5ートリ **ージーセーブチルベーオキシバレリックアシッドーロー プチルエステル、ジーt-ブチルパーオキシヘキサハイ** しおキンインプロピル) ペンガン、2, 5-ジメサルー 2, 5 - (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 -ン、1, 1ージーtーブチルパーオキシシクロヘキサ しト、ジーt-ブチルパーオキシトリメチルイジペー 【0196】多官能性宜合開始剤の具体例としては、

オキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の1分子 レイン酸、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート及 ひゃ - ブチガスーオギツインプロピルファレート降の1 分子内に、パーオキサイド基などの宜合開始機能を有す る官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合 内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を 有する官能基を有する多官能性重合開始制、及びジアリ ルパーオキシジカーボネート、セーブチルパーオキシャ シシクロヘキシル) プロパン、2,2-t-プチルパー 開始剤から選択される。

[0197] これらの内、好ましいものは、1, 1ージ - t - ブチルパーオキシー3, 3, 5 - トリメチルシク ロヘキサン、1, 1ージーtープチルパーオキシシクロ ヘキサン、ジーセープチルパーオキシヘキサハイドロテ レフタレート、ジーt-ブチルパーオキシアゼレート及 ぴ2,2~ピス~(4,4~ジ~t~ブチルパーオキン シクロヘキシル) プロパン、及びもープチルパーオキシ アリルカーボネートである。

[0198] これらの多官能性重合開始剤は、トナー用 特に、数多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為 の分解温度よりも低いそれを有する単官能性重合開始剤 樹脂組成物として要求される種々の性能を満足する為 に、単官能性重合開始剤と併用することが好適である。 と併用することでトナーの現像特性が改善される。

【0200】これらの単官能性重合開始剤は、前配多官 ト、t-ブチルパーオキシペンゾエート毎の有機過酸化 には、任意の重合条件下で、重合時間が該多官能性重合 開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好まし い。 蛟単官能重合開始剤は、モノマー100重量部に対 [0199] 具体的には、ジーtーブサルパーオキサイ ド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイ 勉、アンピスインブチロニトリル、ジアンアミノアンベ が、蚊多官能性重合開始剤の開始剤効率を適正に保つ為 ンゼン等のアゾ、及び、ジアン化合物等が利用出来る。 能性低合関始剤と同時にモノマー中に添加しても良い ド、セーブサルパーオキシー2ーエチルヘキサノエー 0.05~2重量部で用いられる。

ルジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートを 【0202】 架極性モノマーとしては主として2個以上 の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられ、具 **体例としては、芳香板ジピニル化合物、例えば、ジピニ** 1, 5ーペンタンジオールジアクリレート、1, 6-へ 【0201】本発明に用いられる結婚樹脂の高分子量量 合体成分は、本発明の目的を強成する為に、以下に例示 **ろふひかひ、ジガーラナレタワン棒・Vグギラ鑑む猫屁** れたジアクリレート化合物類:例えば、エチレングリコ ールジアクリレート、1, 3ープチレングリコールジア **キキンジオーグジアクリワート、ネギベンチたグリコー** クリレート、1, 4ープタンジオールジアクリレート、 する様な架備性モノマーを含有することが好ましい。

メタクリレートに代えたもの;エーテル部合を含むてル ギル戯で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジ クリワート、ポリエチワングリコーグ#400ジアクリ フート、ポリHチワングリローグ#600ジアクリワー ト、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上 の:芳香族基及びエーテル結合を含む酸で結ばれたジア **エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリ** コールジアクリレート、テトラエチレングリコールジア の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたも クリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン

(2) -2, 2ーピス (4ーヒドロキシフェニル) プロ タアクリレートに代えたもの;トリアリルシアヌレー ト、トリアリルトリメリテート;毎が挙げられる。

ることにより、低塩定着性と耐オフセット性を良好に満 成分100重量%に対して、1重量%以下の範囲で用い **【0203】これちの銤極柏ホノァーは、飴のホノァー** 

**猛を微粒子化した場合でも各環境下における現像剤の現** 像特性が安定し、耐久性も向上する。また、本発明に係 るワックス成分と良好なマッチングを示す。

い。 特に低溶融粘度の結婚樹脂を用いた場合には、架橋 核工程を経ることによって架備反応を促進させても良

【0206】架権反応により所定の効果を発現させる為 50 には、一定量以上の架橋箱台を形成し得る上記カルポキ

**特開平8-297413** 

(18)

リスリトールアクリレート、トリメチロールエタントリ **賦)が裕げられる。多恒部の除値包としては、ペンタエ** ト、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テト ラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステ 2ーピス (4ーヒドロキシフェニル) プロパンジアクリ レート、及び、以上の化合物のアクリレートをメタクリ レートに代えたもの;更には、ポリエステル型ジアクリ アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレー ルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメ パンジアクリレート、ポリオキジエチレン (4) -2, レート化合物類、例えば、簡品名MANDA(日本化

[0204] これらの梁権性モノマーのうち好適に用い ルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む戦で結 一成分100重量%に対して0.001~0.05**重**量 %の範囲で使用するのが良い。これにより、トナーの粒 ばれたジアクリレート化合物類が挙げられ、他のモノマ **柜するばかりか、トナーの保存性も向上する。** 

[0205] 本発明に係るトナー組成物の結婚相脂の高 は、カルボン酸無水基のうち、少なくとも1種を有する モノマーユニットを含有させ、現像剤製造時の熱溶融礎 分子側成分は、カルポキシル基、カルボン酸塩蓋、又

反応による増粘効果により、現像剤を構成する各成分が これまで以上に強く均一に剪断力を享受することが出来 るので相乗的に分散性が良化され現像性の安定化が契現 されることはもちろん、本発明に係るワックス成分と良

ななトシチングを示す。

が好ましい。具体的には、本発明に係る結婚被指を構成 **する高分子包成分の製目が0.5~30となるように関** シル基等を現像特性を損なわない範囲で含有させること

する血合体収分としては、カルボキシル基、カルボン酸 段、クロトン酸などのアクリル酸及びそのa-或いはB か中街、吹いけ気合して、他のモノャーと共団合させる ことにより所図の虹合体を作ることができる。この中で も、仲に不飽和ジカルポン酸のモノエステル候導体を用 [0201]本発明の鉄樟柏合を形成し得る個性基を有 無木勘、カルボン製塩勘のうち少なくとも 1 種以上を合 右する血合体が最も良好な反応性を示す。 ピニル米田合 体合成用のカルボキシル菌合在モノャーとしては、例え **Iレラサラ配料存、レトラ製、トフイン製、ツトルコン 敬などの不飽和ジカルボン敬及びそのモノエステル椋導 存又只能长レフイン製などがめり、いのけいなホノレー** は、アクリル酸、メタクリル酸、ローエチルアクリル いることが辞せしい。

カルボン殴のモノエステル数;フタル酸モノメサルエス 植を他在するモノトーとしたは、倒えば、 ケワイン製币 ノメサガ、レフイン製ホノHPグ、レフイン製ホノンチ アールトシピン製モノブチルなどのようなアルケートジ **サル、フタル酸モノコサルコステル、フタル酸モノブチ ルエステルなどのような芳香様ジカルボン酸のモノエス トフナン製ホノレゖしぞ、レトク製ホノメヤグ、レトケ** 熨ホノコチル、シャル酸ホノブチル、ファル酸モノフェ ニルなどのようなα,βー不飽和ジカルボン酸のモノエ ステル数:n ープテニルコハク酸モノプチル、n ーオク **Hサル、ロード炉セニルグルタン製モノメサル、ローブ** 【0208】本発明で用いることのできるカルポキシル サールコハク製モノメサル、n -ブテールャロン製干ノ **グ、トワイン製ホノギケサガ、トワイン製ホノアリガ、** アラ数:などが掛げられる。

し1~30 白曲%、好ましくは3~20 白曲%欲加すれ [0209] 以上のようなカルポギシル勘合有モノヤー は、結婚性脂の高分子包を構成している会モノターに対

米の慰剤液に対した、溶解費の高い酸ホノケーの形が使 甲するのは適切でなく、铬熔度の低いエステルの形や用 【0210】上記のようなジカルボン駁のモノエステル **ホノケーが遊択される理由としては、蚊慰剤血合では水** いるのが好ましいからである。

[0211] 本発明において、上配のような方法で得ら れた共団合体中のカルボン穀基及びカルボン穀エステル る。即ち、アルカリのカチオン成分と反応させて、カル 質化させることが好ましい。 結婚樹脂の高分子側成分に **おン製剤或いにカルボン製エステル部位を極性官能基に** 明位はアルカリ処理を行い、ケン化させることもでき

**争しながら行なえばよい。本発明に用いることのできる** [0212] このアルカリ処国は、ベインダー抽脂製剤 後、重合時に使用した溶媒中に水溶液として投入し、撹 Zn, Ag, Pb, Niなどの題移金属の水酸化物;プ ンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ピリジウム塩 などの4級アンモニウム塩の水酸化物などがあり、特に アルカリとしては、Na, K, Ca, Li, Mg, Ba などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物: 好ましい例として、NaOHやKOHが挙げられる。 髄にあると、架権反応の効率が低下するからである。

**に渡って行むれる必要はなく、部分的にケン化反応が造** [0213] 本発明において上配ケン化反応は、共宜合 体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位の全て 行し、極性官能基に変わっていればよい。

ばよい。 0. 02倍当由より少ない場合はケン化反応が が、パインダー被胎の穀笛の0.02~5倍当由であれ 十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少な 5 倍当量を超える場合は、カルボン酸エステル部位など の官能描に対し、エステルの加水分解、ケン化反応によ は、パインダー抽脂中の極性基の種類、分散方法、構成 くなり、結果として後の架構反応が不十分となる。逆に [0214] また、ケン化反応に用いるアルカリの量 モノマーの種類などにより一般に決定し難いのである る塩の生成などによって官能基に悪影響を及ぼす。

**【0215】尚、酸価の0.02~5倍当由のアルカリ** 心理を施した時は、処理後の残存カチオンイオン設度が 5~1000ppmの間に含まれ、アルカリの量を規定 するのに好ましく用いることができる。

【0216】本発明に係るトナーには、飲トナー製造時 における樹脂組成物の高分子機関の架構を促進する為に **名金属有機化合物を添加しても良く、帶に気化性や昇華** 性に富む有機金属化合物を配位子や対イオンとして合有 するものが優れた結果を与える。

ては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチル アミン、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル酸、ジ tort-ブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその 税導体、倒えば、アセチルアセトン、プロピオンアセト 【0217】金属イオンと配位子や対イオンを形成する 有機化合物のうちで上配のような性質を有するものとし ンなどのB-ジケトン類、例えば、酢酸塩やプロピオン 製などの低分子カルボン製塩などがある。

動の益を利用して、また、重合開始剤量や反応温度を調 数することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得る ことができ、本発明で用いる樹脂組成物中の低分子量体 【0218】一方、本発明に係る結婚相脂の低分子由成 反応速度を速めることで、低分子量重合体を得ることが その点、溶液血合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移 分の合成方法としては、公知の方法を用いることができ る。しかしながら、塊状魚合法では、あ塩で餌合させて できるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。

S

ても、カルボキシル基が無水化、すなわも賠償された状

自会風化合物と反応するカルボキシル遊が合在されてい

を得るには好ましい。特に、重合開始剤の使用量を最小 限に如え、重合開始剤の残渣の影響を極力抑えるという 意味で、加圧条件下での容液重合法も有効である。

分子側成分を得る為のモノマー及び、敵低分子側成分を 得る為のモノャーとしては、次のようなものが挙げられ [0219] 本発明のトナーに用いられる結婚補脂の萬

どのヘロゲン化アニト数:即数アニル、プロアギン数ア チルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル チルエーテル、ピニルインブチルエーテルなどのピニル 数:Nーピーケアローケ、Nーピーケサケバンーケ、N ル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリ チル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシ ル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸 クリル酸エステル類;ピニルメチルエーテル、ピニルエ **エーテル盤;ピニルメチルケトン、ピニルヘキシルケト** 【0220】倒えばスチレン、0-メチルスチレン、H **しメチルスチレン、ローメチルスチレン、ローメトキツ** D-tert-ブチルスチレン、D-n-ヘキシルスチ レン、ローローオクチルスチレン、ローローノニルスチ レン、ローnーゲッルスチレン、ローnードデッルスチ フン、毎のスチレン及びその稼弾体;Hチレン、プロピ フン、ブチフン、インブチワンなどのコチワンド飽名や ノオレフィン類;ブタジエン等の不飽和ポリエン類;塩 **イイとしん、塩化としりより、果化とした、帯化としぐな** ニル、ペンノエ酸ビニルなどのビニルエステル類:メタ クリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プ ロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブ ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメ などのローメチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸nー アクリル酸nーオクチル、アクリル酸ドデシル、アクリ ル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アク りル酸2-クロルエチル、Tクリル酸フェニルなどのア - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンなどのN -**ラ製わしへはメタクリラ製殻単存:ONIク米ホノトー ナチル、アクリル酸インプチル、アクリル酸プロピル、** ン、3,4-ジクロルステァン、ローエチガステァン、 2, 4ージメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、 ン、メチルインプロペニルケトンなどのどニルケトン ピニル化合物;ピニルナフタリン類;アクリロニトリ スチレン、ローフェニルスチレン、ロークロルスチレ

ことで、ミクロ領域での相分離が設和され、高分子量成 とが好ましい。特に、パインダー製造時に数低分子由ワ 後、低分子量重合体溶液と混合する方法が好ましい。予 [0221] これらの結婚補脂成分は、トナーの製造に 際し、予め前配ワックス成分を混合,分散させておくこ め低分子量ワックス成分と高分子量成分を混合しておく ックス成分と高分子最重合体とを溶剤に予備溶解した

が単独もしくは20以上が用いられる。

特別 18-297413

620

分を再遍集させず、低分子量成分との良好な分散状態が

撹弁時の樹脂の変質防止、操作性等を考慮し、5~70 国量%以下であることが好ましく、高分子組合体成分と F、低分子重合体溶液は5~10重量%以下であること [0222] 係る氫合体溶液の固体濃度は、分散効率、 低分子量ワックス成分の予備溶液は5~60重量%以

は、蚊子備溶液の固形分量に対して、蚊低分子重合体溶 [0224] ついで、低分子血合体溶液を混合する方法 液を10~1000 重量部務加し撹拌混合を行うことで [0223] 高分子重合体成分と低分子盘ワックス成分 を溶解又は分散させる方法は、撹拌混合により行われ、 回分式でも連続式でも楚し支えない。

あり、回分式でも連続式でもさしつかえない。

ノール、iso-プロピルアルコール、nープチルアル 2年、ソルベントナンサ3年、ソクロヘギサン、HPA **ルコール、アミガアルコール、シクロヘギサノール箏の サゲインブサゲケトン、ツクロヘギギノン海のケトン性** 容剤、酢酸エチル、n-酢酸プチル、セロソルプアセテ ロンガン、ブサガヤロンガン、メサガガガドトーグ降の ケトン系、エステル系の溶剤が好ましい。また、これら [0225] 本発明に係る樹脂組成物の溶液混合時に用 キシロール、ングベントナンサ144、ングベントナンサ **よひむひ、ンぞネッン100、ンぞネッン150、ボギ** ラルスピリット毎の炭化水繋系容剤、メタノール、エタ アルコール米路割、アセトン、メサルエチグケトン、メ **一ト毎のエステル米容剤、メチルセロンルブ、エチルセ** コール、seciプチルアルコール、isoープチルア エーテル系溶剤等が挙げられる。これらの中で芳香族、 いる有機容割としては、例えばペンゼン、トルオール、

点を下回ると溶剤留去時の効率が悪いだけでなく、有機 容剤中の重合体に不必要な剪断力がかかったり、各構成 起こす。また、200℃を超えると重合体の解重合が造 行し、分子切断によるオリゴマー生成にとどまらず、モ ノマー生成による製品樹脂内への残存モノマーの混入を 招き、電子写真用トナーパインダーとして不適当なもの [0226] 有機溶剤を除去する方法は、重合体の有機 路刮溶液を加敷後、常圧下で有機路割の10~80種角 %を除去した後、咸圧下で、残存容剤を除去するのが良 い。この時、有機溶剤溶液は、用いた有機溶剤の沸点以 上、200℃以下に保持する必要がある。有機溶剤の沸 **魚谷体の再分散が促進され、ミクロな状態での相分離を** 

を組合して用いても差し支えない。

0. 2 重量%未満に制御される。数揮発成分の残存量が 2 重量%以上になると前述の如き可塑化に程因する [0227] 結婚樹脂成分にワックス成分を予め概合、 分散させておく場合、数結増相間成分中の御発成分は

問題を生じるだけでなく、パインダー補脂自身の保存性

20

(22)

こも影響を生じる。

【0228】以上の製油方法によって得られた酸トナー用相脂組成物は、低分子量ワックス成分の分散性は百うまでもなく、低分子型面合体と高分子型面合体の相溶性に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされに優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされ

[0229] 本発明に係るトナーに合まれる樹脂組成物の島するガラス配移温度 (Tg) は50~70℃になるように顕散される。Tgが50℃より低いと高温雰囲気下での現像剤の劣化や加熱溶棒時でのオフセットの原因 1となる。また、70℃を超えると定権性金級に悪影撃を

【0230】 本建切において書語のT g 江京松雅会が登 応報園(DSC営点被闘),DSC-7(パーキソドケト十十枚製)や用い営のた。

ブラック 1等が挙げられる。

(0231) 製成費益は5~20mg、 毎ましくは10mgを集倒に存出する。 にれをアケッペン中に入れ、リンナンソセした鉛のアケッペンを用い、製成環度管面30℃~200℃の配た、非磁磁度10℃/分を発温を留下で製成を介む。 この単電過電で、 塩質40~100℃の範囲におけるメムソバークの吸帳に一が結ちたる。 このときの吸帳に一が出るだと出た姿の人ーメルインの中国点の様とが独簡を出続されてい

ន

[0232] 本発明のトナーにおいては帯電安定性、現 【0233】 用館和監督型の具体図としたは、一般に「 取料(第公昭42-1627号公報)、塩基性染料(例 5)、C. 1、ペーシック ブルー5 (C. 1、421 (ロシン、段繋数2~16のアルギル基を合むアジン系 えばC. 1. ペーシック イエロー 2 (C. 1. 41 42535)、C. 1. ペーシック パイオレット 3 (C. 1. 42555)、C. 1. ペーシック メイオ . K->>> VVK 1 (C. 1. 45160). レット10 (C. 1. 45170) 、C. 1. ペーシッ . ペーシック ブルー 1 (C. 1. 42025)、 8件向上の為、荷鶴勉強剤を添加することが好ましい。 0)、C. 1. ペーシックパイオレット 1 (C. 1. ク パイオレット 14 (C. 1. 42510)、C. C. 1. 4-1/2/2 72F 9 (C. 1. 4250 C. 1. ペーシック ブルー 3 (C. 1. 5100 000)、C. 1. ペーシック イエロー 3、C.

1. 52015)、C. 1. ペーシック ブルー 9 (C. 1. 52015)、C. 1. ペーシック ブルー 24 (C. 1. 52030)、C. 1. ペーシック ブルー 24 (C. 1. 52025)、C. 1. ペーシック ブルー 26 (C. 1. 52025)、C. 1. ペーシック ブルー 26 (C. 1. 44025)、C. 1. ペーシック ブリーン 1 (C. 1. 42040)、C. 1. ペーシック ブリーン 4 (C. 1. 42040)、C. 1. ペーシック ブリーン 4 (C. 1. 42040)、C. 1. ペーシック ブリーン 4 (C. 1. 42040)、C. 1. 化もの塩苗保幹のレーキ暦は(レーキ代剤としては、ルタングステン酸、カルチン質、フェリンデン酸、カルーン酸、ラウリン酸、液体・フェリンデンドの酸、カー・アック 20010、C. 1. アルベント ブラック 3 (C. 1. 26150)、C. 1. ホードラント ブラック 11、C. 1. ピグメン

[0234]または、例えばペンソルメチルーへキサデンケアンモニウムクロライド、ザンルートリメチルアンモーウムクロライドなどの回殺アンモニウム塩敷いはアミノ 基を含有するビニル系ボリャー、アミノ 基を含有する 高齢合成 リテニ ド推指導が挙げられ、好 ましくはーグロシン、囚殺アンモニウム塩、トリフェニルメタン系含盤単化合物、ポリアミド等が好ましく用いられる。

[0235] また、食荷電船部別の具体別としては、谷公昭41-201534、回42-275964、回44-63974、回46-264784など記載されているモノブツ染料の金属館体、さらには特別昭50-1333384に配置されているモリアンツッを下れている中での発展が、特公昭55-427524、特公昭58-415084、特公昭58-73844、特公昭58-415084、特公昭58-73844、キハスナンアンの関係が、ストンが、ストンの、ストンでは、ストンインではアンアンが表しているアンズを原理を、ストンが、ストンが、ストンでは、ストンができ、特に分野性の面などから、一様式 [1]で数かされるイン系を開発体の面などから、一様式 [1]で数かされる独立をはあいました。

[0236]

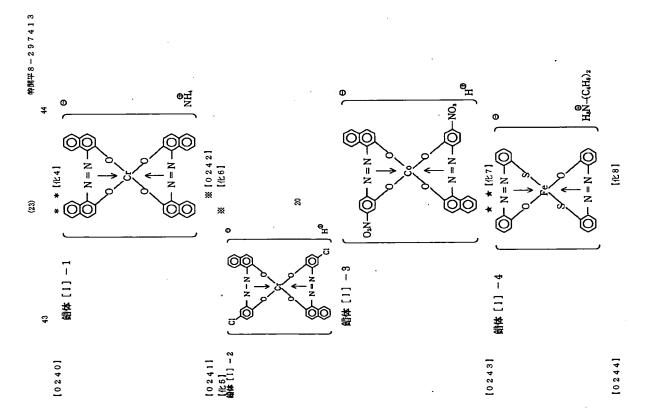
40)、C. 1. ペーシック ブルー 7 (C. 1. 4

式中Mは配位中心会異を致わし、配位数ののCr, Co, Ni, Mn, Foもがあげられる。Arはアリール様であり、フェールは、ナンチル苺などがあげられ、配徴品を有してもよい。この独合の個数様としては、ニトロ様、ハロゲン様、カルボキンル様、アニリド様及び投送数1~18のアルキル様、アルコキン街などがある。X, X, Y, Y, は一0~, -C0~, -NH~, NR(Rは技法数1~4のアルキル様)である。K<sup>®</sup>は水業、ナトリウム、カリウム、アンボニウム、昭財数アンボニウムを形

式中、Mは配位中心金属を扱わい、配位数8のCr,Co,Ni,Mn. Foα とか母げられる。 Aは、〇〇(フルキル基等の屋換差を有していてもよい)、 X ――〇〇) , X ――〇〇 ,

| | R | Wケニル路 )を扱わす。Y<sup>®</sup>は水架、ナトリウム、カリウム、アン

 [0239]以下に数アン系金属錯体 [1]、及び、塩 50 基性有機酸金属錯体 [11]の具体例を示す。



特開平8-297413 (32)

% [(L16]

女 女 [化17]

$$\begin{array}{c|c} & H_{\bullet}O & O & O \\ \hline C & C & C & C \\ \hline C & C & C$$

[0254]

[(18]

**参照平8-297413** 

(38)

\* [化19]

$$\begin{array}{c|c}
t - Bu & H_4O & 0 \\
t - Bu & C & C & C \\
t - Bu & C & C & C \\
H_4O & C & C & C \\
\end{array}$$

% (1/20)

【0257】これらの金属錯体は、単独でも或いは2種 以上組み合わせて用いることが可能である。

[0258]上記金属錯体を荷配制御剤として用いる場 る現像力の低下及び環境安定性の低下といった弊害を最 **台、添加量は上述した様に良好な摩擦帯電性を保持し**の し、上配荷配制御剤による現像スリーブ数面の汚染によ 小限に抑えるために結婚樹脂100重量部に対して、

0. 1~5.重量部の添加量が好ましい。

【0259】また、本発明の磁性トナーには、帯電安定 たは疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例 えば、シリカ微粉末あるいは、酸化チタン微粉末を単独 性,現像性,流動性,耐久性向上のため、無機微粉体ま あるいは併用して用いることが好ましい。 【0260】本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ繋 ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる 乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及 び水ガラス等から製造されるいわゆる過式シリカの両方 寮化台物などで化学的に処理することによって付与され [0261] さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水 が使用可能であるが、安面及び内部にあるシラノール基 が少なく、製造教箔のない乾式シリカの方が好ましい。 は、シリカ徴粉体と反応あるいは物理吸瘡する有機ケイ 化処理されているものが好ましい。疎水化処理するに

気相酸化により生成された範式シリカ微粉体をシランカ ップリング包で処理した後、もるいはシランカップリン グ剤で処理すると同時にシリコーンオイルの包き在機ケ イ類化合物で処理する方法が挙げられる。

チルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエト ルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニ グ剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメ **キシシャン、ジメチルジクロケシャン、メチルトリクロ** ロムメチルジメチルクロルシャン、ロークロルエチルト [0262] 疎水化処理に使用されるシランカップリン クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノンミ リクロルシラン、B-クロルエチルトリクロルシラン **ゲジケロケツレン、 ペンジケジメチケクロケツレン、** 

オルガノシリルアクリワート、ピールジメチルアセトキ シシラン、ジメチルHトキシシラン、ジメチルジメトキ シシレン、シレエニアジエトキシシロン、 ヘキサメチグ ジシロキサン、1,3-ジピニルテトラメチルジシロキ サン、1、3ージンドニプテトラメサルジンロキサンが ンメカカンタン、トリメチアシリアメガカンタン、トリ

【0263】 有機ケイ群化合物としては、シリコーンオ イルが裕げられる。好ましいシリコーンオイルとして 浴げられる

は、25℃における粘度がおよそ30~1,000セン

チストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコ

ය

る。好ましい方法としては、ケイ繋ハロゲン化合物の禁

**ーンギムケ、メヤラレゖゖラツシローンギムウ、ローメ かラメ伊フン超南シショーンギムタ、クログレゖリテツ** リローンダイグ、レシ整度有ツリローンギイグ移が好け

**オイルを憧射する方法によっても良い。 あるいは適当な** 後、 ペーメのシリガ密的 存とを配合し、 路包を除出した [0264] シリコーンオイル処理の方法は例えばシラ ンオイルとかヘンシェルミキャー毎の結合核を用いて頃 敬能合しても良こし、 ペースとなる ツリガヘシリョーン ンカップリング包で処国されたシリカ徴愁体とシリコー 答句にシリューンギイクを答解もるいは分数 古つめた 右取したも思い。

**いたシリコーンオイルで処理することにより閲覧する力** [0265] さのに本路即に用いのれるシリガ緻整体の で処理し、次いでヘキサメテルジンラザンで処理し、次 **嵌水化的組の停ましい底存は、ジメヤケジクロロツレソ** 甘が掛げられる。

[0267] 上記シリカ微粉体における疎水化処理、更 【0266】上記のようにシリカ微粉体を2種以上のシ には、オイル処理を設化チタン徴的体に嬉したものも本 **ランカップリング剤で処理し、後にオイル処理すること** 発明において使用可能であり、シリカ茶回様に好まし が数水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

[0269]例之ば帯電補助剤、導電性付与剤、消動性 【0268】本発男中の貸拾トナーには、必要に応じて 省別、母母的年の信さなする祖脂徴粒子や無磁徴粒子で **たな色、ケーキング記書型、窓ローケ原権邸の鑑型型、** ツリガ鐵路存以外の外部液泊包を液泊したわけい。

トサンスチフン・ローエチガスチフン亀のスチフン桜井 る気合性単血体としては、ステレン・ローメチルステレ **ノヤラ・アクコラ製イングヤラ・アクコラ製n-プロア** 03~1.0μmのものが好ましく、その無脂を構成す **アクリル酸メサル・アクリル酸エチル・アクリル酸n-**ル・Tクリル嬰nーオクチル・Tクリル酸ドゲンル・T ン・miメチルスチレン・ローメチルスチレン・ローメ **間体、アクリル製・メタクリル製件のメタクリル製料、** 【0270】 梅脂微粒子としては、その平均粒径が0.

アクリル酸2-クロルエチル・アクリル酸フェニル毎の クリル酸ジエチルアミノエチル毎のメタクリル酸エステ クリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアリル・ **ケ製ドチャ・メタクリケ製ホープロパケ・メタクリケ製** nープチル・メタクリル酸インプチル・メタクリル酸n **ーオクチル・メタクリル酸ドゲシル・メタクリル酸2ー エサルヘギンル・メタクリル殴ステアリル・メタクリル** 殷フェール・メタクリル殿ジメチルアミノエチル・メタ アクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリ 小質その色のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・

**衣帯電波置としてローラ、プラシあるいは、プレード等** の接触帯電系において、ドラム融格に多大な効果をもた ソープフリー重合等が使用可能であるが、より好ましく 【0271】 重合方法としては、隠濁重合、乳化重合、 は、ソープフリー国合によって得られる粒子が良い。 [0272] 特に、上配特徴を有する樹脂微粒子は、 らすことが確認されている。

[0273] 無機微粒子としては、例えばテフロン、ス アアリン駿田名、ポリ毎代パーリゲンの名や岩色、中た もポリ弗化ビニリデンが好ましい。 吹いは酸化セリウ

ば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中 中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。 或いは例え **載いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチ** モン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色総 粒子及び隔色微粒子を現像性向上剤として少量用いるこ ム、炭化ケイ繋、チタン酸ストロンテウム等の研磨剤、 たち俗に破水柱のちのが好ましい。 ケーキング防止剤、 ともできる。 2

[0274] 磁性トナーと混合される無機微粉体または 0. 1~5 重量部(好ましくは、0. 1~3 重量部)使 様大性無機後的なは、発性トナー100角曲部に対して 用するのが良い。

び練肉して樹脂類を互いに相容せしめた中に顔料又は染 料を分散又は溶解せしめ、帝却固化後粉砕及び厳密な分 ナーか右駄するには独有愁及のアーイ米, ギアーイ米の **敷可塑性抽脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は緊 草、梅島重賀型、木の街の際台壁棒やボーケミケの哲寺** エクストルーダーの如き熱混被機を用いて溶融、捏和及 **数をおこなって本発明に係るところのトナーを得ること** [0275] 本発明に係る静電荷像を現像するためのト **概合機により充分概合してから加敷ロール、ニーダー、** 

可能である。この懸濁重合法トナーは重合性単量体及び たは分散せしめて単由体組成物とした後、この単盘体組 成物あるいは、この単盘体組成物をあらかじめ重合した [0276] また、本発明に係るトナーを得るための他 の方法として、組合法によってトナーを製造することが 本発明の磁性酸化鉄、塩合開始剤(更に必要に応じて架 菌剤、荷亀制御剤及びその他の務加剤)を均一に溶解ま ものを分散安定剤を含有する道徳相(例えば水)中に適 当な攪弁機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、 所望の粒径を有するトナー粒子としたものである。 が出来る。

[実施例] 以下、具体的実施例によって本発明を説明す るが、本発明はなんらこれらに限定されるものではな [0277]

造例]本発明の画像形成方法に用いるトナーに添加され 【0278】 [韓性粒子粉末の製造例、並びに、比較製 る傑性粒子粉末の製造例、並びに、比較製造例を述べ

アクリルアミド降の当电体が格げられる。

硫酸第一鉄溶液中に、Fe²¹に対して0.95当由の水 酸化ナトリウム水溶液を混合した後、Fe(OH)2を 0279】磁性酸化鉄粒子(a)の製造 含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

Cにおいて空気を通気してpH6~1. 5の条件下で髎 化反応をすることにより、ケイ繋元繋を含有する磁性酸 [0280] その後、ケイ酸ソーダを鉄元群に対してケ イ珠元素換算で、1.0m曲%となるように添加した。 次いでFe (OH) を含む第一鉄塩水溶液に温度90 化鉄粒子を生成した。

耕元粜校算) 0. 1 国量%のケイ酸ソーダを溶解した水 酸化ナトリウム水溶液を残存Fe<sup>2+</sup>に対して1.05当 最添加し、さらに温度90℃で加熱しながら、pH8~ 11. 5の条件下で酸化反応してケイ繋元繋を含有した [0281] さのにいの影踏液に(軟形掛に杉したケイ 磁性酸化鉄粒子を生成させた。

スマーラーを使用して眩疑集体を解砕して磁性酸化鉄粒 **衣粒子は、騒集して騒集体を形成しているので、ミック** 子を一次粒子にするとともに、磁性酸化鉄粒子の数面を 平滑にし、安1に示すような特性を有する磁性酸化鉄粒 子 (a) を得た。磁性酸化鉄粒子の平均粒径は0.21 [0282] 生成した磁性酸化鉄粒子を常法により濾過 した後、芫浄、乾燥した。得られた磁性酸化鉄粒子の一

ケイ酸ソーダの添加量を変える以外は、磁性酸化鉄粒子 (a) の製造と同様にして、磁性酸化鉄粒子 (b) と [0283] 磁性酸化鉄粒子 (b), (c) の製造

4日なわった。

磁性酸化鉄粒子(c)と同様にして得た磁性酸化鉄粒子 [0284] 磁性酸化鉄粒子 (d) の製造

の磁集体をピンミルを使用して一次粒子に解砕して磁性 数磁性酸化鉄粒子(c)と比較して、平滑度が低く、B 酸化鉄粒子(A)を得た。駁磁性酸化鉄粒子(A)は、 [0285] 磁性酸化鉄粒子(e)~(g)の製造 **BT比較面積の値は大きかった。** 

磁性酸化鉄粒子(c)の鐵過工組前にスラリー液中に硫 酸アルミニウムを所定量加え、p.Hを6〜8の範囲に調 **甑した、水酸化アルミニウムとした、緑柏酸化鉄粒子の** 安固処理を行った以外は、同様にして磁性酸化鉄粒子

(e) ~ (g) を御た。

[0286] 磁性酸化鉄粒子 (h), (i)の製造

強酸第一飲水溶液中に、飲元繋に対しケイ繋元繋の合名 後、飲イオンに対して1.0~1.1当鱼の木酸化アル **車が、1.8%となるようにケイ酸ソーダを添加した** 

[0290] 生成した磁性酸化鉄粒子を常法により、洗 浄、ロ過、乾燥し、次いで凝集している磁性酸化鉄粒子 をパンターミルにより解砕処理し、暗性酸化鉄粒子

[0291] 磁性酸化敏粒子 (m) の製造 (1) を得た。 ಜ

88

特別平8-297413

独性酸化鉄粒子(a)の第一段階の反応時に任意の曲の ケイ酸ソーダを投入し、 p.Hを8~10の範囲に調整す ること以外は、磁性酸化鉄粒子(a)の製造と同様にし て磁性酸化鉄粒子(h)と(i)を得た。

をFe<sup>2†</sup>に対し1.00当由を超える様に添加し、pH 路柱製化鉄粒子(a)の第一段略に所定の曲のケイ酸ン **ーダを投入し、更に、投入する水酸化ナトリウム水溶液** を変えることにより、磁性酸化鉄粒子 (j) と(k)を (ド)の歌類 [0287] 磁性酸化铁粒子(j),

[0288] 磁性酸化鉄粒子 (1) の製造

カリ水溶液を混合し、Fe(OH)2を含む第一鉄塩水 容液の生成を行った。

p Hを弱アルカリ側になるように調整し、磁性酸化鉄粒 ら、温度85℃において空気を通気して、酸化反応をす ることにより、ケイ蝦元霖を含有した磁性酸化鉄粒子を イ酸ソーダのナトリウム成分及び水酸化アルカリのナト 鉄水溶液を加えた後、溶液のpHを8に維持して、空気 を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の結期に 生成した。さらに、この懸濁液に当初のアルカリ鱼(ケ リウム成分)に対し、1.1当由となるように硝酸第一 [0289] 次いで、水溶液のpHを9に維持しなが

8 重量%をミックスマーラーによって混合し、磁性酸化 に、BET比較面積400m<sup>2</sup>/gのシリカ微粉体の. BET比較面積6.8m2/gの球状磁性酸化鉄粒子 鉄粒子 (m)を得た。

れた磁性酸化鉄粒子(a)~(m)の最する賭特性を数 [0292] なお、上記製造例並びに比較製造例で得ら

•••
_
4
7
6
2
1
œ
Ħ
簺
奪

(62)

特開平8-297413

39

88,

\*~ (M) を毎た。

[0296] <u>磁性酸化鉄粒子(b)~(m)の表面被</u>優

21

1.16

TT.0

69 '0

80 .I

0.85

1. 04

96 '0

1, 18

1' I2

₱ 6

SJ. 0

19.5

S '9

१५ ३

1¶ 0

14.8

10.9

1.6

57

SÞ

97

97

S

SÞ

97

SÞ

SÞ

09~09

09~09

09~09

S2~30

09~09

09~09

09~09

09~09

										***				
ſ	1.10	္	5.0	17	1.1×10°	-	-	L.9.	J. 04	0° 2J	0.1	08 .0	62 .0	(m)
	I. 20	阜	10.5	15.5	2.5×10°	-	-	23' O	65.0	0. 24	8.0	1. 80	12.0	(1)
83	11.17	育	8.8	11.3	2.2×10*	-	-	₽ '0Z	09.0	8Z .O	6.0	2. 40	02 .0	· (Ŋ)
2	7E .0	栞	3.6	3.2	•01×6°9	-	-	8.8	J. 06	18.0	27	92 .0	0. 21	(!)
Ī	T' 03	声	S.T	8.7	1.5×10°	-		8771	18.0	£.0	1.3	78 .0	9Z 'O	(I)
Ī	1.12	身	6.8	8.8	1.8×10*	-	-	6 '81	¿T.0	6Z 'O	1.2	1. 68	tz.o	(Ч)
	86 '0	拼	6.8	8 Tr	1.2×10°	O. 32	J. 52	9 '01	1.12	ZS .0	2. 4	08.0	1Z -0	(8)
	78.0	拼	S. 3	S.2	1'3×104	T .8	90.0	8.3	11.11	0.59	2.4	08 .0	12.0	(1)
ľ	68 '0	္	£.3	0.3	1'1×10±	J. 40	9270	1.8	1. 10	09.0	D. 4	08.0	0. Zł	(8)
	₽8 '0	拼	₽.6	£.3	1,2×10*	-	-	8.8	58.0	9. 65	3.5	81.0	02.0	(P)
ı	0' 24	拼	3.9	3.7	8. 2×10°	-	-	F.8	J. 00	59.0	3.5	810	02.0	(၁)
İ	30 T	拼	£.7	S.T	1. 5×10°	-	-	971	1. 12	O 41	1.2	1. 82	61 '0	(P)
	S6 '0	群	S.3	87	1.1×10*	-	-	0.01	J. 10	62.53	1.8	F 00	0. 21	(B)
92	<b>■</b> 6*	李鲁姆级 0銀馬 0次() ()()3 競音	(3/円) (3/円)	(194; 第画表出 (3/m)	(3/1m) 數容化母金	西表録 計11人99 (2PD)	秦元:41 本育含 (2)	新面表 第四次 (3/m)	独宏器 (Tmo/g)	東京平	西表現 14 i 2\s\s (STI)	秦元秦) ( 本育倉 (X)	2011度出版 2017年20 (1811)至20	千姓钟小健型田

**转箭の千砂魚小顔型筋** 

[0294] [磁性酸化鉄粒子の数面玻璃処理の装施

**発柱数冗僚粒子(a) 100 紅虫館とツリル化態とした** ゲンたトリメトキシンラン 0、3重量的をシングンン・ ミックスマーラーに投入し、50~60℃の温度範囲で 磁性酸化酸粒子 (n)の数面被覆処理の契縮例

の粒子数面を繋シリル化剤で被覆処理を縮し、本発明の 磁性粒子粉末(A)を得た。

る値とほぼ同等であった。また、磁気物性にも変化は見 [0295] 得られた磁性粒子粉末 (A) のBET比較 с m³) であり、処理前の磁性酸化鉄粒子 (в) の虽す **面徴は 9.8 (m<sup>2</sup>/g)、硫密度は、1.15 (g/** られなかった。

ය

4 5 分間作動することにより、蚊蛄性酸化鉄粒子(a)

[0297] この時の主要製造条件と得られた磁性粒子 粉末の踏物性を表2に示す。 [0298] 表2] 6.0 NAMEDA (NAMED AND POSTO) 57 -4-48463.84466 60 T 9. S 30 (パナペペナイトリルペキペキ) 南山からく 1' 12 6.8 SÞ 09~05 -E-FX445. VITUE 6.0 0.6 SÞ 09~09 S. 0 MANAGE (SOUTH 1995) 1. 20 1.10 9.3 97 09~05 80.0 PARKERI (SOPHITHOOD) 磁性酸化鉄粒子(b)~(m)、反応性を有する数面改 質剤の種類、及び、添加量、更に、処理装置の種類、及 本発明の磁性粒子粉末 (B) 6.0 (KEGEHTEHRED)HEDHEG SÞ 09~05 9.0 1. 08 68 .0 7 .6 SÞ 09~09 6.0 PAPELEM (SOPHALLES) J. 03 S.8 SÞ 09~09 6.0 6.0 (ASSETTATION) DECLARA 09~05 -F-FX445. YATYU J. 15 14 3 97 6.0 (KSKEHIANACO) PECHANA I. 13 6 '6 SÞ 20~09 -4-28445-44444 (元/紀) 量(成添) **黄密度** (g/cm) 間部 賀 函(ス) 思 業 蜇 稇 BEL び、条件を積々変化させ、 野森の 面秀千雄 **廃置方面表るを育る對為**見 掛砕料係の処理処 ₩ ¥ 条盘螺要主の末倍 Ŧ 4 Ŧ 耕 鷝 7 耕 事 知 処理の実施例

-E-FX4+5. Y+tV4

-4-4x443. KALKA

-4-4x443. KALKA

-F-FX6+5. VYTVV

-もキミリエぐん>

-6-58645-84786

-4-48443.84466

1.0

1.0

J. O

1.0

T O

1 O

1.0

6.0

6.0

(TRESHIPPENT) MACHE MACHENTAL MACHENTAL

(VECCHAPITATION
(VECCHAPITATIO

| (201-31)

MAKER (BARIA HARRA)

METCH CONTINUES

(a)

(T)

(F)

(t)

(1)

**(Ŧ)** 

(4)

(B)

(Ŧ)

(<del>6</del>)

(<del>e</del>)

(e)

(<del>6</del>)

(<del>G</del>)

**(P)** 

(၁)

(P)

(B)

「おおり**を書か**」 (本を要しめ

1661- L

000

ന

(30)

(I)

(I-S)

(1-1)

Œ

(0)

(A)

(E-2)

(B-4)

(B-3)

(E-S)

(E-1)

⊜

(0)

(B)

**(A)** 

未份下均当的

M

潮

莱

数3にまとめる。 【0299】次に、本発明に用いられるワックス成分の 内容をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に

50 【0300】すなわち、C<sub>50</sub>の高級アルコールを75w

チーグラー触媒により低圧血合した炭化水器を分別する\*ワックス成分の内容、及び ス<B>、C<sub>50</sub>の高級脂肪級酸を67wt%含有するポ t %和在するポリエチレンワックス<A>、C30の南級 リエチレンワックス<C>、アーゲ社より合成された贷 アルコールむ 6.2wt%含在するポリプロピレンワック 化水葉を分別することにより得られたワックス<D>、

[0301]

\*ことにより得られたワックス<E>、C22の高級アルコ **ールを主成分とするワックス<a>、ポリエチレンの骸** 分解より得られたワックス<b>、及び、ポリプロピレ ンの軽分降より待られたワックス<^>である。 8

[数3] DSC/GPCの選定語

	₹C	構造式がCH, (CH)。CHOHで 代表される在設アルコールを Towt X含含するイタエチレクフックス	構造式がCts (Cts)。Ctsのtで 代表される英級アルコールを 82wt X合行する約705/7/1	##近十七十十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二	アーゲ法より合成された 世化水素より分別された ワックス	チープラー粒媒により 低圧宣合した炭化水滑より 分別されたワックス	構造式がCH, (CH,) にひものHで 代表される配数アルコール科 ファクス	ポリエチレンの親分解より 得られたワックス	ポリプロピレンの兼分解より 得られたワックス
9	Mw∕Mn	1.98	2.17	2.68	1.31	1.51	2.22	4.27	4.18
GPC ≠ -	Mn .	440	240	340	066	1350	180	750	170
G P	Mw	870	520	910	1300	2050	400	3200	7100
*	温度投	ю	4.	6.	4	7	4	12	40
DSC F-9	异 路 路 对応吸熱 ド-7 路底 (プ)	98	74	87	115	127	64	113	100
Sa	路 温·時 昇 温 時最大発熱 対応吸熱 ()温度 ()温度 ()温度 (C)	88	78	106	111	120	89	125	140
	7+1x1&A	< A >	< B >	< 0 ×	< D >	< Ε >	< a >	< q >	\ 0 \ \

[0302] [結準樹脂の製造例] 本発明の磁性トナー この強な結婚相相(相昭組成物)の製造例を述べる。 [0303] 樹脂組成物の製造例1

ガラス製オートクレープ内にキシレン300国由部を投 **入し、桟枠しながら容器内を十分に資券で置換した後、** 医分子量低合体 (L-1)の合成

密封し、200℃まで昇位させた。

**合液を2. 5時間かけて滴下した後、1時間保持し、塩** 【0305】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下 で戦争させ、毎られた低分子量重合体(1-1)を分析 [0304] 同塩度で加圧遠流状菌を保ちながらスチレ ン81血量部、アクリル酸-n-ブチル13血曲部、及 O、ジーtort-ブケルパーオキサイド2 紅虫部の純 Lたところ、Mw=8, 500、Mn=4, 300、P 合を先了させ、低分子量瓜合体(L-1)溶液を得た。

ルコールの2 重量%水溶液20重量部を投入した後、ス 4つロフラスコ内に脱気水180重量部とポリピニルア チレン68<u>国</u>由部、アクリル酸-n-ブチル27<u>国</u>由 【0306】高分子量風合体(H-1)の合成

0.005年毎年、及び、2,2-ピス(4,4-ジー tortープチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン (10時間半域期温度;92℃) 0. 1 重量部の混合液 **街、セレイン製モノグチル5缸由街、ジビニグベンゼン** な加え、撹椊し、慰濁液とした。 ŧ

保持した後、ペンゾイルパーオキサイド(10時間半成 【0301】クラスコ内を充分に蛮繋で置換した後、8 5℃まで昇塩して、塩合を開始した。同温度に24時間 期温度:7.2℃)0.1周由部を追加添加した。更に、 12時間保持して重合を完了した。

[0308] 反応棒丁後の慰闍液に、得られた高分子由 **宜合体(H−1)の設価(AV=8.0)の2倍当盘の** 

Mw=7,000、Tg=60℃であった。

疣、乾燥した後、分析したところ、Mw=180万、M [0309] 蛟高分子量重合体 (H-1) を協別し、水 n = 1.17, PMw = 1.207, Tg = 60CCb >Na OH水溶液を投入し、2時間撹拌を行った。

[0310] パインダーの製造

妻される高級アルコール系ワックス) 7 宜由部とを投入 し、昇温して遺流下で撹拌し、予備溶解を行う。この状 4つロのフラスコ内に、キツレン100重量部、上記高 分子量重合体 (H-1) 30重量部、前配ワックス成分 随で12時間保持した後、高分子<u>量重合体(H</u>-1)と A (代表される構造式がCH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>48</sub>CH<sub>2</sub>OHで ワックス成分Aとの均一な予備溶解液(Y — 1)を得 た。この予備溶解液中の固形分のTgは55℃であっ

した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉 (1) の分子盘を測定したところ、7,000と115 万にピークを有し、Mw/Mnは49、Tgは57℃で 【0311】上記予備答解液 (Y−1) と数低分子**由**重 合体(L – 1)の均一溶液280重量部を遠端下で混合 砕してトナー用樹脂組成物(1)を得た。 歓梅脂組成物

は、0...13 直量%、残留キシレン量は990ppm、 [0312] また、鮫柑脂組成物(1)の畑発成分量 **米反応スチレン曲は80ppmでむった。** 

クロスコープ (ウイルソン社製) で観察したところ、再 [0313] 更に、この補脂組成物の薄片をビデオマイ 疑集もなく非常に良好な分散が確認された。 [0314] 樹脂組成物の製造例2

ススンダーの取扱

子量重合体(H-1)30重量部を投入し、昇退して透 4つロフラスコ内に、キシレン100重量部、上配离分 流下で12時間撹拌し、高分子量宜合体(H-1)の均 一な溶解液を得た。

[03]5] 上記溶解液を上記嫁低分子盘重合体 (Lー 1)の均一溶液280重量部と遠流下で混合した後、溶 剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してトナ 一用樹脂組成物 (ΙΙ) を得た。

ところ、7,000と105万にピークを有し、Mw/ 【0316】 飯樹脂組成物 (II) の分子量を測定した Mnは49、Tgは60℃であった。

[0317] また、核樹脂組成物 (11) の揮発成分量 は、0.22個曲%、幾個キシアン曲は1,700pp 日、米反応スチアン曲は300ppmかあした。

[0318] 樹脂組成物の製造例3 低分子量低合体 (L-2)の合成

ガラス製オートクレープ内にキシレン300 重量部を投 入し、撹拌しながら容器内を十分に強禁で置換した後、 密封し、200℃まで昇温させた。

【0319】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレ

ソフロ国由街とジーtert-ブチルパーオキサイド2 鱼量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間 62

(35)

保持し、重合を完了させ、低分子量重合体 (L-2) 裕 【0320】この重合体溶液の一部を取り出し、咸圧下

したところ、Mw=3, 500、Mn=2, 500、P で乾燥させ、得られた低分子盘宜合体(L-2)を分析 [0321] 高分子量宜合体 (H-2) の合成 Mw=3, 000, Tg=60Ccbot.

0℃) 0. 1 重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とし ートリメチルシクロヘキサン (10時間半減期温度:9 ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ス 4つロフラスコ内に脱気水180m曲部とポリピニルア チレン11塩量部、アクリル酸-n-ブチル23重量 部、ジビールペンセン0.001角由部、及び、1, ーピス (ジーtertーブチルパーオキシ) 3, 3,

5℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間 保持した後、ペンンイルパーオキサイド(10時間半成 [0322] フラスコ内を充分に蛮栗で置換した後、8 期温度:72℃)0.1重量部を追加添加した。更に、 12時間保持して重合を充了した。

[0323] 数高分子由国合体 (H-2)を模別し、水 疣、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、M n=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

2) 溶液280塩量部と遠流下で既合した後、溶剤を留 去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してトナー用樹 (H-2)の溶解液を調製し、酸低分子量宜合体(L-前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子量重合体 [0324] パインダーの製造 脂組成物(III)を得た。 ೫

[0325] 紋樹脂組成物 (111) の分子量を測定し たところ、3,100と81万にピークを有し、Mw/

[0326] また、蚊樹脂組成物 (111) の細発成分 **量は、0.27 血量%、残留キシレン量は1,900 p** pm、未反応ステレン曲は390ppmであった。 Mnは49、Tgは58℃であった。

[0327] 樹脂組成物の製造例4 ベインダーの製油

40ロフラスコ内にキツレン300重量部を投入し、境 仲しながら容器内を十分に蛮壊で置換した後、遠流塩度 まで昇温させた。 **\$** 

【0328】同塩度で遠流状態を保ちながらスチレン4 1, 1ービス(ジーtert-ブチルパーオキシ)3, 3時間かけて滴下した後、2時間塩合させた。その後、 4 重量部、アクリル酸-n-ブチル6重量部、及び、

3, 5ートリメチルンクロヘキサン2面量部の概合液を 節たにスチレン20<u>単</u>量部、アクリル酸-n-プチル5 **畠畠部、叉に、tort-ブテルパーオキシー2-エチ** 50 ルヘキサノエート3 国由部を添加し、追加国合を行った

段、啓剤を留去し、毎られた苗脂を帝庭、固化後粉砕し てトナー用樹脂組成物(IV)を得た。

[0329] トナー用樹脂組成物 (IV) を分析したと ころ、25,000にピークを有し、16万にショルダ -を形成し、Mw/Mnは17、Tgは60℃であっ 【0330】また、欧樹脂組成物 (IV) の細発量成分 は、0.39世報%、製館キシアン相は2,100pp E、米区杉メチンソ由は900ggmももりた。 [0331] 樹脂組成物の製造例5

スインダーの財治

ルコールの2重量%水溶液30重量部を投入した後、前 配低分子最重合体(L-2)40重量部、スチレン75 **虹動街、アクリル酸-n-プチル34缸倒街、ジアニル くンカン1 紅曲街、及び、 スンンイルスードキサイド4** 4 シロンサメコ左に現気长300無角的とポリアニグア 自由部の配合液を加え、撹拌し配路液とした。

[0332] フラスコ内を充分に密琳で置換した後、8 5℃まで昇俎して、塩合を開始した。間塩度に20時間 保持し、パール状の樹脂組成物(N)を得た。

ន

[0333] 繁樹脂組成物 (V) の分子母を測定したと ころ、3, 000にピークを有し、11万にショルダー 0. 5鼠歯%ためりたな、大核気核歯と凝圧乾酸を繰り 因し、梅鴉成分曲が0.04曲曲%、米反応ステレン1 [0334] また、蚊歯脂組成物 (Λ)の海発成分量が 60ヵヵm、ペンメナケゲトド曲は30ヵヵmにつた。 を形成し、Mw/Mnは23、Tgは63℃であった。 [0335] 華脂組成物の製造図6

街、及び、ジーtort-ブサルパーオキサイド2 恒由 2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を 師とした以外は前述の製造例3:既分子由低合体(I. – メチァンフィ 紅虫街、アクリル酸n -ブチル23 紅虫 低分子最低合体 (L-3) の合成

[0336] この国合体液の一部を取り出し、域圧下で 畝燥させ、得られた低分子量宜合体(Lー3)を分析し たところ、Mw=35, 000、Mn=20, 000、 2Mw=30,000、Tg=58℃であった。 [0337] 高分子由血合体 (H-3)の合成

4 クロンシスコ内に脱気水 1 8 0 鼠歯街とポリアールア ルコールの2 重量%水溶液20重量部を投入した後、ス B、及び、パンジムをベーギギサイドO. 1 氫寅售の瓿 サレン11組由部、アクリル酸-n-ブチル23組由 6液を加え、撹拌し懸陶液とした。

[0338] フラスコ内を充分に査禁で置換した後、8 0℃まで昇俎して、虹合を開始した。同祖度に36時間 保持して自合を充了した。 【0339】**饭高分子盘瓜合体**(H-3)を福別し、水 先、乾燥した後、分析したところ、Mw=96万、Mn **- 4 5 万、PMw=60万、Tg=60℃であった。** 

[0340] パインダーの製造

撹拌、現合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を 4 つロフラスコ内に、キツレン100重量部、上配低分 子母伍合体(L — 1) 7 0 伍盘郎、高分子母鼠合体(H -3)30重盘部を投入し、昇温して環流下で12時間 帝延、固化後粉砕して樹脂組成物(;)を得た。

ころ、30,500と55万にピークを有し、Mw/M 【0341】 数樹脂組成物(i)の分子曲を測定したと nは30、Tgは60℃であった。

は、0、50重盘%、残留キシレン量は3,900pp 【0342】また、蚊樹脂組成物 (i) の揮発量成分

으

[0343] 樹脂組成物の製造例7

H、米反応スチレン由は100ppmであった。

低分子量瓜合体 (L-4)の合成

2)の合成と同様にして、低分子母監合体(L-3)を スチレン11 重量部、アクリル酸-n -プチル23重量 **部、及び、ジーtoェキーブチルパーオキサイド2重盘 部とした以外は前述の製造例3:低分子量重合体(L-**

で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-4)を分析 【0344】この塩合体溶液の一部を取り出し、域圧F したところ、Mw=20,000、Mn=8,000、

**ルコールの2重盘%水溶液20重量部を投入した後、ス** 4 つロフラスコ内に脱気水180組虫部とポリビニルア チレン11 重量部、アクリル酸-n -プチル23重量 PMw=10, 000、Tg=58℃であった。 [0345] 高分子虫虫合体 (H-4) の合成

的、及び、ペンンイルパーオキサイド0. 1 価由的の説

【0346】フラスコ内を充分に査禁で置換した後、8 0℃まで昇温して、宜合を開始した。同温度に36時間 台液を加え、撹拌し懸濁液とした。 保持して重合を充了した。

8

【0347】敬禹分子由国合体(Hー4)を被別し、水 売、乾燥した後、分析したところ、Mw=10万、Mn = 30万、PMw=40万、Tg=60℃であった。 [0348] パインダー製造

子由组合体(L-1)70组由制、高分子由组合体(H **粋、既合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を聆** 4 つロフラスコ内に、キツレン100重量節、上記低分 -3)30重量部を投入し、昇退して避流下12時間損 **延、固化後粉砕して樹脂組成物(i i )を得た。** 

[0349] 蚊梅脂組成物(ii)の分子曲を測定した ところ、30,500と30万にピークを有し、Mw/ Mnは30、Tgは60℃であった。

[0350] また、紋樹脂組成物(ii) の揮発量成分 は、0.31盆盘%、残留キシレン盘は2,400pp B、米反応スチァン曲は550ppmかむりた。 [0351] 樹脂組成物の製造例8

40ロンシスコ内に脱気水180 紅曲部とポリピニルア 南分子田垣合体(H-5)の合成

ස

**郡、及び、ペンンイルベーオキサイド0. 1知由部の税** チレン11<u>組</u>由部、アクリル酸-n-ブチル23<u>単</u>角 合液を加え、撹拌し緊濁液とした。

[0352] フラスコ内を充分に蛮栗で置換した後、8 0℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間 売、乾燥した後、分析したところ、Mw=96万、Mn 4 つロフラスコ内に、トルエン900宜量部、上配高分 子量重合体 (H-5) 150重量部、及び、前配ワック ス成分 a (代数される構造式がCH3 (CH2) 18CH2 [0354] ペインダーの製造

100年年

・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末(d) ・樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物(1)

2 重量部 100年年

O-N-O

る3. 17 m 以下の粒子の存在割合 (N) は22%で **レーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕** 性磁性トナー分級粉を得た。また、個数粒度分布におけ [0361]上記混合物を、130℃に加熱された二軸 エクストルーダーで溶散阻壊し、冷却した混錬物をハン し、得られた微粉砕粉を固定啞型風力分級機で分級して 効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジ ェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除 去して**重量平均粒径 (D<sub>4</sub>) が5. 4 umである食帯電** 分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ

**サン処理し、吹いやジメチルシリコーンオイル処理を行** 5.重量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明 メチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラ の磁性トナー(1)を闘製した。鮫磁性トナーの空隙母 った疎水柱シリカ微粉枠(BET300m<sup>2</sup>/g) 1. 【0362】この磁性トナー分級粉100重量部と、

は0.62であった。

Mw=7000、P<sub>2</sub>Mw=88万、分子盘1000以 15. 6%であった。また、THF不容分=1. 5**重**量 下の面積%= 1.0%、分子最100万以上の面積%= [0364] トナー製造例2, 3、並びに、比較製造例 %で、拇発成分の含有盘=0.016盘盘%であった。 [0363] 蚊路性トナー (1) を分析したところ、

分級時の製造条件を変える以外、前配トナーの製造例1 と回接にして本地思の路柱トナー (2), (3)、並び に、比較用磁性トナー (33) を閲製した。 **\$** 

(3)、及び、比較用磁性トナー (33) の処方内容と [0365] 上配で得られた發性トナー (1) ~ 路特性を数4にまとめる。

[0366]

(34)

特開平8-297413

ルコールの2 重量%水溶液20重量部を投入した後、ス

[0353] 較高分子量組合体 (H-5) を識別し、水 保持して重合を完了した。

を投入し、撹拌しながらフラスコ内を充分に金繋で置換。 OHで按される高級アルコール系ワックス)90 **塩**量的 = 5万、PMw=60万、Tg=60℃であった。

【0355】この遠流下で、スケレン310個曲部、 \*した後、昇協して遠流させる。

クリル酸-n -プチル40 塩虫部、及びアゾピスイソブ チロニトリル3ឮ量部を溶解した視合物を2.5時間か けて滴下しながる溶液組合を行った。

[0357] また、紋椎脂組成物 (iii) の御発量成 [0356] 更に4時間重合を行った後、有機溶剤を留 去し、得られた樹脂を帝延、固化後粉砕して樹脂組成物 分は、0. 51塩虫%、残留キシレン3, 900pp (1111) を得た。

明の森柱トナーの製造例、並びに比較製造例にしいた逆 【0358】 [トナー製造例、及び、比較製造例]本発 n、米反応ステレン由は1,400ppmであらた。 2

[0359]

**负荷電性制御剤(下記構造式で示されるモノアン系鉄館体)** 

[0360]

% (/L21]

(32)

特開平8-297413

88

、路色

**⋆** 

0.83 . 8 22 . 8 10 成分 市 83 ç; 8. 8 **4** . 9 , A U 予め (5) 母に <A>を設計 まめ (3) 中に <A>を数担 子め (I) 中に <A>を政加 予め(1)中に< アックス 一の包分内存 高い。 Ξ Ξ ε Ξ おお子 9 3 3 9 8 3 (2) (S) 눈설 11.000000 MIS - 4 4

\* [0368] 上記で得られた解性トナー (4) ~ (2 1) の処方内容と賭物性を殺ちにまとめる。 析配磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末 [0367] トナーの製造例4~21

[6980] [数5] (A) ~ (M) を用いた以外、村間のトナー製造例1と

回袋にした本祐密の路柱トナー(4)~(21)を蔵製した。

耕 踏 及及、 綊 トナーの処方内

		赵	l Ä	存谷	校政	分布	
-	± 9	磁性位子 粉末	故語	ワックス成の	面最平均强 D(µm)	3.17 4m 以下0 存在配合N (個数数)	空跌率
- E	3	3	Ξ	表 3 ( 4 ) 位 5	5.4	22	0.62
200	3	Ê	ε	3 8 件 6 7 2 .	5.5	61	0.63
8 ES	9	9	Ξ	1 8 (1) (7)	5.6	11	0.59
12 12 13 14	E	â	3	2 13 (中) 2 2	5.5	07	0.64
8 KB	8	( <del>1</del> -8	Ξ	3 昭 件 3 6 7 2	5.7	22	0.63
6 E	9	(E-2)	Ξ	* 1 ( 1 ) 1	5.6	12	0.61
S 50 10	(10)	(E-3)	(I)	2 8 (門) 672	5.4	23	0.59
おき	3	(F-4)	Ξ	18件37	5.7	22	09'0
12 日	(12)	(G-9)	Ξ	3 即(門) 172	5.8	77	0.62
2 2 2 3 3 3	33	æ	(1)	3 部(門) (12)	5.9	52	99'0
三三年	<del>(</del> 2	9	(1)	3 串門 (7)	5.8	54	99'0
8 1 2	(15)	8	(1)	3 出(門) (72)	5.9	12	0.67
20 元	(16)	(1-1)	(1)	3 昭(門) (下)	5.8	41	0.58
2000年	(£)	(2-1)	(1)	a. 器(門) [12]	5.6	81	0.59
81 ES 18	(18)	5	Ξ	3 出(計) (7)	5.8	19	0.59
2 2	Ē	8	Ξ	3 昭(曹) [7]	5.8	20	0.81
02 ES	ĝ	(J)	(1)	』 帯 (門) 行子	6.2	20	0.50
五 31	ŝ	90	(1)	3. 墨門舒建	6.1	12	0.51

[0370]

トナーの製造例22

100単曲部 100組出部 ・ 抽脂組成をの製造例2 かゆのれた抽脂組成を(11) ・磁性粒子粉末の製造例で毎られた磁性粒子粉末

・前配数3のワックス成分<A>

7 重量部 2 重量部 ・負荷電性制御剤(下記権造式で示されるサリテル酸系鉄館体)

**時間平8-297413** ٥ 2 (36)

級粉を得た。また、個数粒度分布における3.17μm [0372] 上記混合物を前記トナーの製造例1と同様 とをヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明の磁性 【0373】蚊啞性トナー分級粉100重由部とジメサ ルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラザン 処理し、次いでジメケルシリコーンオイル処理を行った **量部とソープフリー重合により得られたスチレンーアク** リル系徴粒子(平均粒径0.05μm)0.03重量部 にして、**重由平均径(D4)5. 5 mmの磁性トナー分** 欧水性シリカ鐵粉存(BET200m<sup>2</sup>/g)1.5**組** 以下の粒子の存在割合 (N) は18%であった。

1)~(V)、並びに、(i)~(iii)の各々10 0.重量部を用いた以外、前配のトナーの製造例2.2と同 様にして本発明の磁性トナー (23) ~ (32) を顕製

前配の樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物(1

[0374]トナー製造例23~32

\*駁母は0.58でむった。

[0375] 上記で毎られた撥角トナー (22) ~ (3 2) の処方内容と踏帶性を敷6にまとめる。 [0376] [泰6]

[		5	¥	Z Z	*	章 士 女	4				설	# #	
	73	現在甘子		7,47 EE.9	42	2	指	1007/12 1007/12 L	<b>国教</b>	数 2	五型平均径 凡(#e)	A.17 us ELFO (MEMICA (MEMICA	#100725
21年月日	(22)	( <del>)</del> -8)	Ê	<4>>	7000	73.75	7.0	12.0	1.0	0.020	5,5	81	85 O
東海東13	(EZ)	9-8	£	<b></b>	7000	73.F	7.0	12.4	1.2	0.044	5.8	11	0.57
7.6军报道	3	(7-8)	íi)	\$	7000	T5.F	0.7	13.8	1.5	0.084	5.2	61	0.61
E 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	8	3	( <b>II</b> )	< Y >	3000	6375	13.7	3.9	1.8	0.063	6.8	82	0.66
21年	<u>9</u> 2	7	( <b>II</b> )	<0>	3000	ध्य	13.5	1.8	1.4	0.080	6.9	19	0.52
18年前2	Ê	3	(A)	<e></e>	25000	14.75 (file. 91.98-)	3.3	1.2	2.3	0.038	6.1	22	0.52
11年記	83	7	(A)	<b>₹</b> 0	3000	16275	9.8	9.22	4.0	0.014	6.3	n	0.68
四班班19	8	3	8	<b>\$</b>	30000	跖	1.2	7.2	0	0.130	6.2	15	0.51
20年期20	<u>(36)</u>	3	(11)	Ŷ Ŷ	10000	21.75	7.5	9.0	0.	0.095	6.2	61	0,52
10年	8	3	(3)	\ \ \ \ \ \	10000	13万	8.5	0	0	0.049	6.4	22	0.48
超份 21	(32)	3	(311)	<8>	2000	<b>€5</b> 万	17.0	6.6	1.1	0.098	6.7	21	0.48
	1									l			

P,Mw;低分子量低減でのビーク分子量 P,Mw;高分子量低減でのビーク分子量

[0377] [現像スリーブの製造例、並びに、比較製 造例]本発明の画像形成方法に用いられるトナー担特体 ケイ琛、鉄、マンガン毎が彼量含有されたアルミニウム (現像メリーブ) の敷油窓にしてた消ぐる。 [0378] 現像スリーブの製造例1~4

roning法) によりアルミニウム製のスリーブを作 合金の板体から校りしごき法 (Drawing & I 製した。この際、しごき工程でのダイスの硬度、教面粗 さ,形状と潤滑油のグレードを種々変えることで、教面 相さ形状の異なる現像スリーブ1~4を得た。

の疫面をサンドペーパー法により追加工し、比較用現像 上記現像スリーブの製造例4で得られた現像スリーブ4 40 [0379] 現像スリープの比較製造例

[0380] 尚、上記現像スリーブの製造例1~4、並 びに、比較製造例で得られた現像スリーブ1~4、並び に、比較用現像スリーブの最する要面相さ形状を殺りに

[0381] [极7]

[0371]

50 [(1222]

スリーンを得た。 まとめる。

22

炭

和

# 胆 ての策

1 к =

71

特関平8-297413

38

43

33

	現像スリープ Na.	製像スリープ 中心保存地間さ No Ro(μπ)	平田の田様 占有事(%)	平均ビッチ λ (μ m)	十点平均租 5 Ra(μ田)
I Magan	紅像スリーブ1	0. 23	7.8	195.8	2.0
E MQQ28	収費スリープ2	0.46	8 7	133. 9	3.6
<b>EXIDEN</b> 3	知像スリープ3	0.78	02	92.6	6.8
ECIPIN 4	現像スリーブ4	1. 47	θ	1. 2	12.9
HANKERING	L-IVERENI-7	1.62	8	0.3	1.6

ti、 
上阪のレーサードームグリンターLBP-PX、 
対 びに、LBPーEX(共にキャノン社製)を以下に示す [0382] [英祐剱、並びに、比較例] 本英祐例中で **扱に投送し、井敷郎した用いた。** 

ន

[0383] 契施例1~3、並びに、比較例1

(直径12mm, 当後圧50g/cm)を使用し、静電 **勘容齿な存力にフージー段光(600dpi) たけり形** 節電位  $V_D$  = -600 V、明節電位  $V_L$  = -150 V を形 図9においた、一欠非鳥ローシー11としたナイロン無 脂で被覆された導気性カーボンを分散したゴムローラー 評価機とした、LBP-PXを改造した用いた。即ち、

**【0384】トナー柏杉体16としてスリープ製造例3** (直径24mm) と鞍現像スリープ3との間隙 (S-D **制部材として原み1.0mm、自由長10mmのウレタ** た。現像パイアメかつト国籍パイアス成分 Ndc=-40 0V、虹畳する交流パイアス成分Vpp=1200V、周 間)を300gmとし現像磁極800ガウス、トナー規 の現像スリープ3を使用し、次いで、顕光ドラム10 ンゴム製プレード18を6g/cmの様用で当扱さむ **函数1800Hzを用いた。** 

【0385】また、加熱定着装置Hの、加熱体21の検 温報子21 dの数面温度は130℃、加熱体21-シリ コンゴムの銘裆谷を下隔に在するスポンジ打圧ローラー 2.3 間の総圧は4 kg、加圧ローラーとフィルムのニッ プは4mmとし、定権フィルム22には、転写材との接 **独田にPTEF(高分子曲タイプ)に導気性物質を分散** させた低抵抗の離型層を有する厚さ40μmの耐熱性ポ

リイミドフィルムを使用した。

[0386] 以上の設定条件で、常温常温(25℃,6 ズ)/分のブリントアウト遊覧で、前記トナーの製造例 0%RH)、低塩低糧 (15℃, 10%RH) 及び、南 (1)~(3)、及び、比較用磁性トナー (33)の各 **4を逐次補給しながら連続モード(すなわち、現像器を** k) セプリントアウト質器を行い、毎のれたプリントア 温高温 (30℃,80%RH) 蝦塊下、6枚 (A4サイ 1~3、並びに、比較製造例1で得られた磁性トナー 休止させることなく、トナーの消費を促進させるモー ケト画像を後述の項目について評価した。

【0387】また、同時に、用いた画像形成装置と上記 **弾性プレードの自由長を獲々変えることにより、現像ス** リープ上のトナーコート盘を調整した後、現像スリープ [0388] 英施例4, 5並びに、比較例2, 3 民佞然カのトッヤングにしてた評価した。 ೫

面の静電階像相枠体面との移動速度比を変更した以外、

哲院映构例1と回接にした評価した。

[0389] 以上の評価結果を表8, 9にまとめる。 【0390】 **契**施例6~23

(4) ~ (21) を用いた以外、前配実施例1と同様に 哲問のトナー戦治倒4~21か締られた森林トナー 6

[0391] 以上の評価結果を扱10, 11にまとめ つん評価した。

[0392]

[数8]

[0393]

军医商品 (後) \* \* 阿姆姆のある。

	1+1	*		現像スリー	リーブ		定着フィ	4 11/4
	Š	# ^   	安国移政党 東	政策状态	我面性	· 復 7 百 4 佳	報画体	固署状況
放置901	8	0.46	1.15	0	0	0	٥	0
英糖例2	8	0.55	1.15	0	0	0	c	0
東海河3	(3)	0.40	1.15	0	0	0	٥	0
10年14	3	0.22	3.00	0	0	0	0	0
<b>XXX</b> 69.6	3	0.79	1.07	0	0	0	0	0
比較例1	88	0.68	1.15	٧	٧	0	0	0
比較例2	ε	0.13	8.00	٧	×	0	0	0
HARAIS	ε	0.95	0.90	٧	0	0	0	0
	1							

[数10]

**特別平8-297413** 

(38)

固 

[0396]

_					_									_					
1111	因事状况	٥	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	۷	0	0
定着フ	接回性	. 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	٧	0	٧
のよった	最低	Э	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	٧	٧	∇	∇	0
7-6	被回答	0	0	0	0	0	ø	٥	0	0	9	0	0	0	٧	٧	Δ_	٧	٧
損像ス	整布铁B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	٧	۷	٧	۷	٧	٧	٧	∇	٧
1 # 1   1	0 / 1	0.48	0.44	0.48	0.48	0.43	0.42	0.47	0.45	0.45	0.48	0.48	0.44	0.48	0.48	0.50	08.0	67'0	84.0
1 4 4	d Z	ਭ	9	(9)	Θ	@	(8)	(01)	(11)	(13)	(18)	(14)	(16)	(91)	(41)	(81)	(81)	(07)	(31)
	•	THE PAGE	7.阿克拉	10000000000000000000000000000000000000	140000	01 阿賀女	11 医基質	其格與12	<b>集性例13</b>	放無別 14	A 45 PM 16	11 M 16	<b>X施</b> 例 17	其他例18	<b>STAND</b> 19	<b>斑糖刚20</b>	其他例21	红色内22	其指例 23
	トナー 出帯スリープ 島 光 記載フェート車	トナー 辺像スリーブ 島 光 記憶フェート コート W / P 独布状的 独面性 数面性 斑面性	No W / D 財命スリーブ 69 光 応載フ・No W / D 財命状は 独而性 数面性 数面性 数面性 (4) 0.48 69 69 0 0 69	1	トナー トナー 到像スリープ 偽 光 定義ス・ No W / P 総布状	トナー   トナー   以降スリーブ	1	トナー   19年メリーブ 高 光 定義スペリープ   17 9 1	トナー コート館         対象スリーブ 新花板         総元         近端ス 所         近端ス 所         近端ス 所         近端           (4)         0.46         6         6         0         0           (5)         0.46         0         6         0         0           (7)         0.48         0         6         0         0           (7)         0.48         0         0         0         0           (8)         0.48         0         0         0         0           (8)         0.43         0         0         0         0           (9)         0.47         0         0         0         0           (10)         0.47         0         0         0         0	1 + 1 - 1   1   1   1   1   1   1   1   1	トナー   トナー	+ + -   + -   対象スリーブ	トナー   トナー   対象スリープ	トナー   トナー   対象スリーブ	トナー   トナー   対象スリーブ	トナー   トナー   対象スリーブ	トナー   トナー   対像スリーブ	トナー   トナー   対像スリーブ	1

10396] 安施例24~34

0g/cm)を使用し、静電路像指特体にレーザー臨光 間)を300ヵmとし現像磁桶800ガウス、トナー規 評価機として、LBP-EXを改造してを用い、一爻柱 ポンを分散したゴムローラー (直径1.2 mm, 当接圧5 (600dpi)により時部配位V<sub>D</sub>=-700V、明 **属ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導動性カー** 部包位 2, = -2007を形成した。トナー 哲学体とし **トメリー/製油倒2の現像メリー/2を使用し、於い** で、感光ドラムと紋現像スリープ2との関版(S-D

ゴム製プレードを15g/cmの線圧で当後させた。現 重量する交流パイアス成分 $V_{
m pp}$ =1600V、周弦教 200H2を用いた。また、加熱定替装置の敷定温度は 像パイアスとして直流パイアス成分 V dc=-500V、 150℃とした。 【0391】以上の数低条件で、格価格徴(25C, 6 **サイズ)/分のプリントアウト滋服や、 拒配トナーの製** 高温高温 (30℃, 80%RH) 環境下、12枚 (A4 0%RH)、低温低湿(15℃, 10%RH)、及び **過例22~32で得られた磁性トナー (22)~ (3** 

2)の各々を逐次補給しながら間歇モード(すなわち、

対部材として厚み1.0mm、自由長8mmのウレタン

(40)

**幹関平8-297413** 

\*トナーとのトッチングについても評価した。

[0399] 以上の評価結果を扱12, 13にまとめ

せ、トナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウ ト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項

**一にしこと評価した。** 

1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止さ

[0400]

點 [数12]

捉

E

用いた画像形成装置と上記・コントア・アーク [0398] また、同時に、

Œ

ト耳耳は

<u>0</u>

**⊚** 

0 0 

※ ※ [桜13] ※ ※ [桜13] を示れば得るトットング呼ばば

Δ Δ Δ

0 0

0 0 0

**⊘** 

坂越長33 (31) 

	1	1 ## 1 # 1	製像スリーブ	y - 7	感じき	定費フィルム	1 11 1
	ģ	9 / 1	整布铁圈	後回任	捆	後面性	244年四
在被例24	(22)	0.38	6	6	e	0	õ
英施列25	<u>623</u>	0.37	0	0	0	0	0
東批列26	ŝ	0.36	9	0	0	0	
城橋與27	æ	0.35	0	0	0	0	0
東施列28	(38)	0.39	0	٥	0	0	0
英海阿29	æ	0.33	0	٧	٧	0	٥
放施例30	(38)	0.35	0	0	٧	٥	0
女性[4]31	(62)	0.34	٧	٧	٧	Δ	٥
女伍例32	ĝ	0.38	٥	٧	7	Δ	٧
<b>埃勒W33</b>	(31)	0.38	0	٧	٧	٥	٥
独権対象	88	96.0	٥	٧	٧	0	٥

現像スリープを前配現像スリープの製造例1,3, 4、 [0402] 奥紘例35∼37、並びに、比較例

及び比較用現像スリーブの各々と交換する以外、前配英 **極例と同様にプリントアウト試験を行い、得られたプリ** ントアウト画像の評価と用いた現像スリーブのマッチン 及び、比較製造例で得られた現像スリーブ1,3,

[0403] 以上の評価結果を数14, 15にまとめ グの評価を行った。

[0404]

[数14]

2000

圏

=

<sub>p</sub>ħ

١		中数廿	0	0	0	0
	煳	スシーブゴースト	0	6	0	0
	摊	克 引 會	6	0	0	×
		飛び散り	0	0	0	×
1	뒜	関係カプリ	0	0	0	٥
	摊	アット耳違名	0	0	0	×
١		围绕编程	0	0	0	0
1		中核サ	0	0	0	0
	靐	スシーアゴースト	0	0	0	۷
	麻	图 55 40	0	0	0	٧
•		飛び散り	0	0	0	٧
ı	扇	関係カブリ	9	ø	8	×
	병	ドット耳道色	0	0	0	0
		間保護院	0	0	0	0
1		中拨け	9	9	0	0
	뎄	スシーアコーベイ	0	0	6	٥
٠	<b>e</b> e		0	0	0	٥
	_	明が戦り	0	0	0	0
	兒	間保カプリ	0	0	0	٥
	ŧŧ	テット自政権	0	0	0	0
•	L	图像编成	0	0	0	
		Sir Si	u-iran	g-mgg	15-11-14 10-11-14	HARTH EMEXT-1
		구력	8	8	g	8
			K 15 64 35	X 25 60 36	<b>以独创37</b>	比较别

[0405]

[数16] 国象形成数数とのマッチング評価結果

	14	+ + 1 + 1	鼠像スリーブ	7-1
	ģ	0/#	TEATS ALCO	数向键
其種例36	ã	0.28	0	0
<b>SEMBON</b> 36	ĝ	0.66	0	0
14CM 640 87	(22)	0.70	0	0
H-BSM4	ŝ	1.10	×	O

**幹価機として、上記の栄焰例24で用いたLBP-EX** \* [0406] 英施例38,

の改造機に図3のようなリュース機構を取り付け、前配 のトナーの製造例22,、25で得られた磁性トナー (2 2) と(25)を用いて同様に評価を行った。

[0407] 以上の評価結果を表16, 17にまとめ

[0408] ន

[表16]

### \* ね 眉 ¥ ø 뎰 ٠ ۲ ۸ = ۲

	中 袋 🌣	0	0
牒	<b>ド&gt;-</b> アリード <del>ト</del>	6	0
褌	1200	0	0
	報覧を	0	0
規	固像カプリ	0	0
摊	ドット耳頭性	0	٥
	国体物证	0	0
	中枝	0	0
苺	スシーアゴースト	0	0
角	吃 等 **	0	0
	飛び散り	0	0
輯	西袋カブリ	0	0
병	テットは進む	0	0
	图像摄成	0	0
	中菜り	0	0
폤	スリーブゴースト	0	0
ŧ€	12 am 40	0	0
	1年2章で	0	0
規	国像なブリ	0	0
<b>4</b> 2	アットは民名	0	0
L	图化物区		0
	구독	ĝ	g
		五百年38	江海河30

[0409]

### 后结束

	1 1	11	狐像スリーブ	リーブ	•	位替フィルム	4 17 4
	ş	M / M	独布状态	<b>泰面性</b>	で固く性	数百姓	固着状況
AL REPU 38	83	0.33	0	6	0	0	6
<b>独版</b> (39	(SE)	0.30	0	0	0	0	0

[0410] 本発明の実施例、並びに、比較例中に記載 の評価項目の説明とその評価基型にして下述べる。 [0411] [プリントアウト回像評価]

プリントアクトを終了した時の回像過度指持により評価 通常の複字機用毎通紙 (75g/m²) に所定の枚数の <1>国後遊野

した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベ ス社製)を用いて、原稿機度が0.00の白地部分のプ リントアウト画像に対する相対破既を測定した。

【0412】◎:非常に良好 (1. 40以上)

(1.35以上、1.40未満) (1.00以上、1.35米種)

△:英用可

ස

中国:0

[0413] <2>ドット再現性 (1.00米類)

潜像電界によって電界が閉じ易く、再現しにくい図12 に示す様な小径(50μmφ) 孤立ドット画像をプリン

トアウトし、そのドット再現性を評価した。 [0414]

(欠損6~10個/100個) (欠損3~5個/100個) ◎: 非常に良好 (欠損2個以下/100個) △:実用可

(欠損11個以上/100個)

×:莱用不可

度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを 「リフレクトメータ」(東京電色社製)により遡定した プリントアウト画像の白地部分の白色既と既母紙の白色 [0415] <3>画像カブリ

[0416]◎:非常に良好 (1. 5%未徴)

(1.5%以上、2.5%未満) (2.5%以上,4.0%未附) (4%以上) ×:樊用不可 △:実用可 0:原料

図13に示すチェッカー模様をプリントアウトし、非画 俊部分でのトナーの飛び散りや尾引きの様子を目視で評 [0417] <4>, <5>飛び散り、並びに尾引き

【0418】◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず) 0:良好

(ややぼんやりした感じになる) (服粉) ×:妝用不ല △:実用可

Xをプリントアクトした後、図14 (B) に示した幅b トした際、骸ハーフトーン画像上に現われる濃淡苺(図 図14 (A) に示した幅aで長さ1のペタ既の帯状画像 (>a) で長さ1のハーフトーン画像Yをプリントアウ 14 (c) のA, B, Cの部分)を目視で評価した。 [0419] <6>スリーブゴースト

◎:非常に良好(濃淡楚が全く見られない) [0420]

(A, B, Cの各々で若干の磯狡蒄が見 (BとCで軽微な酸淡差が見られる) △:実用可

(顕著な激淡楚が見られる) ×:英用不可

[0421] <7>中抜け

図1.5 (a) に示した「驚」文字パターンを厚紙 (1.2 8 g / m<sup>2</sup>) にプリントした際の文字の中抜け (図15

[0422]◎:非常に良好 (ほとんど発生せず) (も) の状态) か目視が評価した

×:実用不可

より定着画像を褶擦し、褶襞前後での画像濃度の低下率 定着性は、50g/cm<sup>2</sup>の荷魚をかけ、柔和な静紙に [0423] <8>応着性

(42)

**特闘平8-297413** 

(%) か評価した。

(10%以上、20%米類) 【0424】◎: 非常に良好 (5%未證) (5%以上、10%未満) △:実用可 0: 良好

【0425】<9>酢オフセット特 (50%以上) ×:牧用不可

プリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度 耐オフセット性は、画像面積砕約5%のサンプル画像を により評価した。

0: 5年 ×:好用不可 【0427】 [画像形成装置レッチング評価] 【0426】◎:非常に良好 (未発生), (ほとんど発生わず) △:実用可 2

(1) 現像スリープ上のトナー層の模子(プロッチ現象 <1>現像スリープとのマッチング の発生の有無)

一層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価 プリントアウト1000枚目時に現像スリープ上のトナ

(軽微な登布ムラが見られるが、画像へ の独布ムラがない) 0: 艮好

【0428】◎:非常に良好(現像スリーブ上にトナー

ន

(独布ムラが発生しているが、画像への の影響はない) △:実用可

×:実用不可 (若しい)塗布ムラが発生し、画像に悪影 **影節に類徴かをした)** 都を与えている)

[0430]◎:非常に良好 (未発生)

(固確があるが、画像への影響が少な (ほとんど発生せず) △:英用可 0: 良好

(固格が多く、画像ムラを生じる) 【0431】<2>軽米ドテムとのトッチング ×:與用不可

(わずかに傷の発生が見られるが、画像 プリントアウト画像への影響を目視で評価した。 [0432]◎:非常に良好 (未発生) \$

(固着や傷があるが、画像への影響が少 くの形動なない △:英用可

(固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生 ×:案用不可

[0433] <3>応格装置とのマッチング

定着フィルム安面の様子を観察し、その耐久性を評価し

න

【0429】(2)現像スリーブ牧面の残留トナーの固

ナリントアウト質製体で後、現像スリーブ教団への模留 トナーの固発の様子とプリントアウト画像への影響を目

視や評価した。

欧光体ドラム数面の傷や残留トナーの固着の発生状況と

安留:0

[⊠<sub>1</sub>]

[⊠4]

3

**特開平8-297413** 

(43)

84

粗さ形状の概略的説明図である。 プリントアウト試験格丁後の定権フィルム数面の傷や削

【図7】絞り加工工程の説明図である。

安立:O

[0435] ⑩:碧常に良好(未発生),

(ほとんど発生せず)

△:無用町

れの発生の様子を目視で評価した。

[0434] (1)教旧和

説明図である。

解料視図である。

プリントアウト試験終了後の定権フィルム数面の数留ト

[0436] (2) 残留トナーの固着状況

×:採用不可

[図12] トナーの現像特性のチェックする為の小径辺

×:牧用木町

カー模様の説明図である。

**参属部僚の忠東耳思を保持ししり、蝦夷安原指に優れ、** 上記儀成の固像形成力法を用いることで、高国像撥倒、 [発明の効果] 以上説明したように、本発明によれば、

100 戯光ドラム ន

102 現像スリープ (トナー担枠体)

【図1】本発列に使用される画像形成装置の概略的説明

わたり形成することが出来る。

[図面の簡単な説明]

【図3】 未転写のトナーをリュースする画像形成装置の

[図2] 図1の政部拡大図である。

図である。

クリーナー 116

る。 【図6】スリープ周方向(a)と長年方向(b)の安面

[図9] 本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的 【図8】しごき加工工組の説明図である。

【図10】本発明の英施例に用いた定着装置の要部の分

【図11】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆勧時 のフィルム状態を示した要部の拡大複断面図である。

2

0:原好

【0437】◎:非常に良好 (未発生),

(ほとんど発生せず)

[0438]

△:英用可

ナーの因着状況を自視で評価した。

【図13】トナーの現像特性をチェックする為のチェッ なドットパターンの説明図である。

[図14] スリーブゴーストの説明図である。

[図15] 文字画像の中抜けの状態を示す模式図であ

回像カブリや中抜け、更にはブロッチ現象やスリーブゴ **ースト現象の発生を未然に訪ぎ、高品位な画像を長期に** 

[毎号の説明]

当扱プレード 03

マグネットローラー 104

配写ローラー

一枚併覧ローラー

【図5】図4のトナー 抽枠体の敷油の無路的拡大図やあ

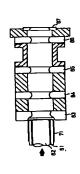
[<u>8</u>2]

[図4] 本発明に使用されるトナー祖特体の構成を示す

価格的説明図である。 概略的説明図である。

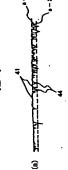
[83]

[88]



છ

[<u>8</u>2]





[図11]

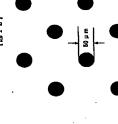


図7]

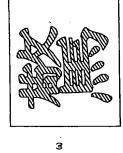
・特別平8-297413

(45)

[6 **⊠**]

ទ [🖾 1 4] 9 3

[图15]



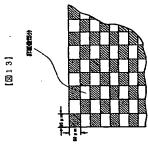
3

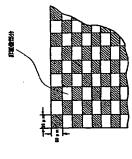
[手統補正費]

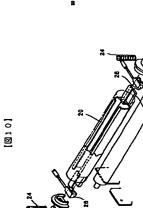
[提出日] 平成7年8月9日 [手続補正1]

【補正対象項目名】明細管 【補正対象項目名】発明の詳細な説明 【補正方法】変更

[植正内容] [発明の韓細な説明] [0001] [産業上の利用分野] 本発明は、電子写真法、静電印刷 法、磁気配験法の加き画像形成方法に関するものであ。







48

[0002]

は珠の技術】は珠、龍子写真沿としては米国等時期 2,297,691争思語籍、特公因42-23910 中公銀(米国等時期3,666,363争明語節)及び 等公昭43-24748争公銀(米国等群第4,07 1,361争明期 )等に記載されているにく、多数 の方袖が当られている。一般には不関係を附近を別所 し、値々の年段により続光体上に軽点的関係を形成し、 吹いて質確像たけ一一元級を行って可視像とし、必要 に応じて、様のごとを簡写が下・十一回線を指して、必要 に応じて、様のごとを簡写が下・十一回線を指して、必要 に成じて、様のごとを簡写が下・十一回線を指して、必要 に成じて、様のごとを簡写が下・十一回線を指して、必要 に成じて、様のごとを簡写が下・十一回線を指して、必要 に成じて、様のごとを簡写が下・十一回線を指して、必要 に成じて、指のにとを簡写が下・十一回線を指して、必要 に成じて、大手をあるものであり、更に感光体に振ります。 が課った・十一に進々の方法でクリーに、グされ、上述 の工程が認らはれる。

【0003】 砂電路像をトナーを用いて可視像化する現像方数も組み知られている。例えば米国等群第2,874,0034円間に配載されている磁気ブラン法、米国等群第2,618,5524円間離に配載されている対スケード短像出及び米国等群第2,221,7764円間離に配載されているメクララド法、ファーブラン現像出、液体辺像性において、等にトナー及びキャリヤーを主体とも対象を用されている。これらの辺像性には同様の手が、あたトナー及びキャリヤーを主体ととは数の対象用にされている。これらの方は対した対しに映画像の得られる値が方法在はなった。というの方法は、は極いずれも比較的安定に映画像の得られる優れた方法にあるが、反面キャリャーの名に、トナーとキャリャーの音を比の質的というに成分現像剤によったキャリャーが出る。

[ののの4]かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分現像剤を用いる現像方法が各種物案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる現像剤を用いる力法に優れたものが多い。

は個気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する 方法が投釈されている。これは内部に磁性を有する円筒 **国枠体に接触せしめ現像するものである。この際、現像** 部いおいて、記録体教面とスリーブ教画の聞にトナー粒 **資格トナー粒子との間のクローン力によりトナー粒子が** 国俊郎に付着して現像される。この導気性政性トナーを 用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題 **点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性** であるため、トナー画像を有する静電像担特体から普通 氏学の最終的な文抄部材へ静配的に転びすることが困難 [0005]米岡幹野第3, 909, 258号別箱母に 状の導動性トナー祖特体(例えば現像スリープ)上に導 塩性磁性トナーを支持し、これを静電像を有する静電像 子により導電路が形成され、この導電路を経てスリープ より磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部と **でめるという問題を有している。** 

[0006] 静電的に転びすることが可能な高抵抗の磁

性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の酵電分類を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像選度がおそい、現像画像の濃度が十分に得られていたい等の問題点を右している。

[0007] 高格抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現象方法として、磁性トナー粒子由互の膵臓、磁性トナー粒子とメリーブ等との膵臓等により磁性トナー粒子を摩護帯電し、摩旋電荷を有する磁性トナーで静電線を現像する方法が当られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易い、帯電した磁性トナー粒子はスリーブとの間のクリーン力が強まりスリーブ上で極狭し易い等の問題点を右している。

【0008】 毎網昭55-18656号公翰(対応米国 参野Nos. 4395476及び4473627) において、上述の問題点を除去した類的なジャンピング現象方法が協議された。これはスリーブ上に辞柱トナーをもわる品は、設かでスリーブ上に辞柱トナーをもおりには、強力によったによりスリーブとは性トナーの独奪をもらってある。この方法は、磁柱トナーの大力・インがは、かったよりでは、強力によっては性トナーを存むし、強性トナーを指対的に移動させるににより発柱トナーを相対的に移動させるににより発柱トナーが右右のになった。 毎によった最れた回線が得ち出るとしめていること、毎によった最れた回線が得られるものもある。

【ののの9】また、メリーブ上のトナー課題は韓籍領領 移体と被告していないため、緊撃電線部等体に安価で大 歯生症が容易であるものの数固強度に劣る有機感光体を 用いた場合でも寿命が長く、高強化にも適応可能とな る。このため、昨今では、上記の対き電子は減去を用い 存機器として従来からの複写機以外にアーザードームブ リンター(LBP)やアーザーファクン・リ等で広く用 いるれている。

(0010] 特にプリンターやファグドリでは画像形成装置部分を小さくすることが留まれるため、一成分館性トナーを用いた現像装置が使用されることが多い。 [0011] こうした中、上配の加きプリンターやファグンミリでは高解疑への要求も高まっている。倒えば、当切200~300dpi(dot per inch)であった解像度が400~800dpi、更には1200dpiとなりつつある。また、被写機についても同様に、デジタル化による高機能化が過み、やはり高解像・高精細の現像方法が強く要求されつつある。

|0012|ところで、一成分配像方式は、現像時にトナーが優状(一般には「鶴力も」と呼ばれている)となって現像される後、国像植力自の解像模が繋が向におくて悪くなりもく、また、く夕旺國像におくやイン国像十八にトナーの集雑曲が過多となり、・ナー治験曲が超大くに下ナーの集雑曲が過多となり、・ナー治験曲が超大

し画像の忠実再現性や経済性に劣る傾向にある。一方、トナーによる顕画像化に際し、トナーが画像部から穏の状態のままはみ出す尾引き現象や画像周辺部へのトナーの飛び散り現象を生じ、熔像度低下の一因となってい

[0013]そこで、画像再現住をより向上させる方形として、メリーブ上へのトナー資布をきわめて輝くし、暗性トナーの組立らなより組へすることが必要となる。しかしながら、従来のトナーにおいては、この方法はトナーとスリーブとの経験帯電が過剰となり、必要以上に非電したトナーはスリーブとのクーロン力が上がり、現象が困難になるばかりか、過剰に存電したトナー回士のが無限によりスリーブ上にトナーの独布ムラを生じるプロッチ現象や、他のトナーの特電を阻害することに起因するスリーブコースト現象等が発生し易くなる。

[0014] 更に、上記の現象方法に用いる絶縁性トナー中には微粉未状の磁性体が指当量混合分散されており、繁雄性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の道線が、磁性トナーの流動性及び摩擦神電に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナーに要求される超々の特性に影響を与

[0015]より詳細に自えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジャンピング現像力法においては、長期間の繰り返しの現像工程(例えば模写)を続けると、磁性トナーを含有する現像剤の消動性が低下し、元分な環構有電が得られず、有電が不均一となり回線鎖投伝されて、カブリ現象やメリーブゴース・現在に関係に対して、あが増出にと対してする、、強化トナー数子を構成している結準相間と磁性体との密導性が明い、対しのの現像工程により、磁性トナー粒子を構成している結準相間と磁性体との密導性が明い、対し返しの到像工程により、磁性トナー粒子を構成している結準相間と磁性にある。

[0016] 磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く合有する粒偽の小さな磁性・ナー粒子がスリー/上に結婚し、上述の如き問題点が記解すたる。

[0017] これに対し、磁性体の改良が値々接案されている

望まれている。

[0018] 徒来、韓性トナーに含有される韓柱酸化鉄に関し、等開始62-279352号公線(対応米国等解No. 4,820,603)、等開始62-278131号公線(対応米国等附No. 4,975,214)においては、ケイ業元業を含有する韓性酸化鉄粒子を含有する磁性の代数型子は、複構的にケイ製元業を指すている。かかる韓柱酸化鉄粒子は、複構的にケイ製元業を積積を発生を合うする。 中央にされているが、蘇磁性酸化鉄粒子を含有する磁性) 存在されているが、蘇磁性酸化铁質子を含有する磁性・ナーの流動性に、いまだ砂度すべき点を有する磁性・ナーが破壊し、10019~2045号の方部に

出願公開EP-A187434)においては、ケイ酸塩を添加することで、磁柱酸化酸粒子の形状を専形に制御する機能がされている。この方並で得られた磁柱酸化酸粒子は、粒径の削減のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化酸粒子が超にかけるケイቑの関かが多く分布し、磁柱酸化酸粒石を積がまけるケイቑの第四にカイ解の解析を対するためです。

「0020」毎期861-34070号公益においては、因三酸化鉄への酸化反応中によドロキンケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が超繁されている。この方法による四三酸化鉄粒子は、按面近傍にS : 元禄を有するものの、S : 元禄が四三酸化鉄粒子は、按面近傍にS : 所求を有するものの、S : 元珠が四三酸化碳粒子数固形像に磨を成して存在し、数面が焊線のごとき機械的衝撃に対し弱いという問題点を有している。

[0021]本発明者らは、以上の問題点を解決すべく、特開平5-72801身公額(対応政価物評出題公開 BP-A533069)において、磁性酸化鉄粒子中にケイ森元券を含有し、かつ、磁性体粒子数面近時に、全ケイ幕元券含有し、かつ、磁性体粒子数面近時に、会かイ幕元券含有単した磁性・ナーを複楽した。

【のの22】しかしながら、緊急性酸化核粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー消動性や結婚組脂と 緊破性酸化核粒子との密着性は、改良されたものの、製造例に配続されている磁性酸化核粒子においては敷敷面にイイ型成分が多量に存在し、磁性酸化核粒子数面に エメイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化核粒子数面に 可模が超加するために、緊強性酸化核粒子を含紅する磁性・ナーは、高面環境下层型流行を関係では 性トナーは、高面環境下层型に成置した後では、解鍵特性的なり低下する傾向にあった。

[0023] さらに、特朗平4ー362954号公報(対応政州特許出顧公開EP-A468525)では、ケイ報元報とアルミ元案双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、環境特性のさらなる改良が選末れてい

でである。 「0024」さらに、物関平6-213620号公頼で は、ケイ類成分を含有し、かつ数面にケイ類成分が臨出 している磁性酸化酸粒子、また、物関平6-13071 8号公頼では、シリカ微粒子を磁性酸化酸粒子に添加額 合し、酸磁性酸化酸粒子表面に固着させる製造方法が開 示されているが、上述と同様類塊物性のさらなる改良が [0025]他方、磁性粒子粉末の被面を有機化合物等により被礙処理することも超々知られている。例えば、希開昭54-122129年公報ではシラン化合物、非た、希開昭55-28019年公報ではテタンカップリング剤を用い、各々有機溶剤中で数面被礙処理を行う方地が開示されている。しかし、これらの方法では、有機溶剤を除去する際、得られる磁性粒子粉体は強固な範集体を生じる。この為、トナー組成的中への均一分較が困難となり、トナーの特電不良や磁性粒子粉体のトナーか

9

らの脱離現象の原因となる。また、上配の如き製造方法 では反応的被中の処理剤の反応効率は低い為、極済性に 劣ると共に磁性粒子粉体数面を被覆していない米反応の 処理剤が偏在し、画像形成方法とのマッチングに支障を

る方法が関示されている。この方法だと磁性粒子粉体の 塩集体を生じることなく均一に被覆することが可能であ るが固定化率が低くなる。固定化率を高める為に磁性粒 磁性粒子粉末中のF。○歯が減少し、原色度が十分とな は、ホイール型砲模機、又は、かいらい機を用いて磁性 子粉末表面のOH萵を増やしたり、処理強度を強めると 粒子乾体の敷面をカップリング剤の哲き処理剤で処理す [0028] 虫た、砕陽平3ー221965号公報で

数等では、予め疎水化処理された酸化物微粒子を同様の **【0027】これに対し、弊関46-230604号公** 方法で固定化する方法が極索されているが、軟酸化微粒 子の固 力が弱い為、トナー製造時に弛核強度に制約を 受けたり、トナーの耐久性に問題を有していた。

除去された後、いわゆる「腐トナー」として回収、排出 殊物(風ブラスチック)として処理される為、質原の有 **効利用や破廃無物の低減、更には生活環境への配慮等の** ュースに対する検討が広く行われている。蚊腐トナーの **再利用が可能となれば、上記の如きトナーの有効利用の みなの 才国 破 形 兵 独 間 の コンパクト 行 等、 か り 街 の メ リ** [0028]ところで、これまで、簡写されずに感光体 され、耳度使用されることはなかった。蚊瘡トナーは魔 観点より、数隔トナーを耳使用する、いわゆるトナーリ 上に残った米甑写トナーは、値々の方法でクリーニング ットも考えられる。

行うと、回像徴度の低下やカブリ現象等の発生により画 【0029】しかし、英塚には、鉄風トナーの再利用を 彼品質に配影響を及ぼしたり、国像形成装置とのトッチ ングに不具合を生じた。

適用されるトナーには、従来よりトナーに超まれた現像 【0030】したがって、上記の加きトナーリユースに 保存性等の各等性の他に、外力に対する機械的強度や耐 **久性、更には、原トナーの現像部分への撤送性に優れる** 性、環境安定性、低温定着性、耐オプセット性、及び、 ことも取分されてくる。 [0031] 上記に替げた抜なトナーに対して関歩され 役割は大きく、高機能化が求められると共に、トナーの 最れた特性を引き出す回像形成システムの設計が重要と なっている。しかし、上記問題点について包括した統括 **る種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかも** それらを共に高性能に満足することが近年ますます留ま れている。この様な状況下、各トナー構成材料の果だす も対応にして
ト米が十分なもの
はない。 [発明が解決しようとする課題] 本発明の目的は、かか

る従来技術の欠点を大幅に改良し、高品位な画像を長期 **にわたった安定した契現し、戯光体や現像剤相特体に悪** 影響を及ぼさない、 電子写真プロセスに高度に適用を可 **抱とし、トナーの優れた特性を引き出す画像形成方法を** 協和するものかある。

0033

鋭意検討の結果、スリープ上のトナー層の形成状態と数 微小ドットの再現性に優れた高品位な画像を、長期にわ たって形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至 「瞬題を解決するための手段及び作用】本発明者等は、 トナーの品する粒度分布を精密に制御することにより、

法において、トナー祖特体上に形成されるトナー層の単 [0034] すなわち、本発明は、静電潜像祖符体と対 **向したトナー柏枠体上にトナー届を形成した、静電部像** 担特体上の静電階像を現像する工程を有する画像形成方

位面積当たりのコート量が、  $w/\rho = 0.2 \sim 0.8$ 

[w;トナー担枠体表面1cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート 自由(mg)

(nm) が1. 5以下であり、飲トナーの組由平均径D t (mm) カタ、3. 5≦Dq≤6. 5でわり、且つ、値数 され、かつ、現像倒板におけるトナー祖枠体面の移動選 3. 0倍の選股であり、数トナー祖枠体の教画組度Ra 粒度分布における3、17μm以下の粒子の存在割合N の:トナー耳密度(s/cm³)]を消たすように設定 度が、静電階像担持体面の移動速度に対し1.05~ (回数%) との関係が、

を満足する粒度分布を有することを特徴とする画像形成 35-D4×5≤N≤180-D4×25

【0035】本発型の画像形成方符の一例を図に拾った 具体的に説明する。 方法に関する。

6 へ選ばれ転写材上に定着される。また、静電階像担特 **体上に一部残されたトナーはクリーニング年段116に** の周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写 る。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光 123を感光ドラム100に照射することによって臨光 される。感光ドラム100上の静電潜像は現像器140 啓光ドラムに当接された転写ローラー114により転写 材上へ転写される(印加直流電圧2kV)。トナー画像 をのせた骸甲杖は骸送ペルト125棒により定着器12 [0036] 図1において、100は感光ドラムで、そ 24毎が設けられている。そして感光ドラム100は一 によった一成分磁性トナーで現像され、概写材を介した ローラー114、クリーナ116、レジスタローラー1 **久春虹ローラー117によって-800Vに帯電され** よりクリーニングされる。

[0031] 現像器140は図2に示すように感光ドラ 4100に近接してアルミニウム,ステンレス毎非磁性

スリーブ102との間に現像パイアスが印加され、現像 スリーブ102との関隊は図示されないスリーブ/ドラ る。現像スリープ内にはマグネットローラー 104 が現 像スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但 し、現像スリーブ102は回転可能である。マグネット ローラー104には図示の如く複数の路極が具備されて 影響している。現像スリーブ102に付着して搬送され る路性トナー曲を規制する部材として、母柱プレード1 0 3 が配散され弾性プレード 1 0 3 の現像スリープ 1 0 2に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量 が制御される。現像倒嫁では、感光ドラム100と現像 スリーブ上トナーは静電階像に応じて感光ドラム100 金属で作られた円筒状のトナー祖特体102 (以下現像 スリープと称す)が配散され、感光ドラム100と現像 ナーの取り込み/搬送、N2はトナーの吹き出し防止に おり、Siは現像、Niはトナーコート曲規制、Szはト ム間隙保持部材等により約300mmに維持されてい る。また、現像器内には慢拌棒141が配散されてい 上に飛翔し可視像となる。

ある。すなわち、戯光ドラム上の米転写トナーを感光ド **一204を経て、搬送スクリューを散けた供給用パイプ** 【0038】図3はトナーリユース機構を有するもので 12によりかき落としたあと、クリーナーローラーによ 206によってホッパー209を介して現像器140に ラムに当接しているクリーナー116の弾性プレード2 ってクリーナー内部へ送り、さちにクリーナースクリュ **戻し、再度、回収トナーを利用するシステムである。** [0039]以下、本発明の詳細を説明する。

性に優れ、飛び散り、尾引きのない高品位な画像が長期 【0040】本発明の画像形成方法では、静電潜像担持 隔の単位面積当たりの盘をw/ρ=0.2~0.8と極 枠体の被面移動速度に対し1.05~3.0倍と高く設 定することにより、温度、湿度の環境による影響が少な **へ、杯に安庇した均一な椊鴨曲のトナーコート届が俸ら** れ、プロッチが発生せず、カプリが少なく、箱袋の再現 めて少量となるように散定すると共に、駭トナーの重量 域におけるトナー相枠体の安面移動速度を、静電潜像担 **し、個数粒度分布における3.17ヵm以下の粒子の存** 在割合N (個数%) との陽係が、35−D4×5≤N≤ 180-D4×25となるように関盤した上で、現像倒 1. 5以下とし、飲トナー祖特体上に形成されるトナー 体と対向したトナー担特体の教画粗度Ka (μm)を 平均径Dq (μm) が3.5≤Dq≤6.5でわり、且

【0041】また、南遠のプロセススピードで本発明の 構成を適用しても、トナー担幹体、静電潜像担持体への トナー酸着毎による劣化やトナー自体の劣化が少なく、 の耐久においても安定に得ることができる。 4年に安定した耐久性を示す。

[0042]以上のような効果が得られる理由は、必ず

しも明確ではないが以下のように推定される。

体上で非常に短い鉋立ちを形成する。これにより、上記 一届は詳層化されている為、蚊トナー祖存体数面の移動 り、数トナーは磁集体を生じることなく、酸トナー祖符 の如き種々の問題は未然に防止・抑制され、忠実な画像 [0043] すなわち、本発明に係るトナー祖特体の教 担枠体上のトナー層が詳層化される。この時、数トナー の粒度分布を上記範囲に闕整することで跋トナー担特体 過剰に帯電することなくシャープなトリボ分布を虽する 良好な状態となり得る。また、餃トナー祖衿体上のトナ 面粗度Ra(μm)を1.5以下にすることで数トナー 上のトナー簡中のトナーの総数面徴が最適化するので、 に伴い、相架的に撹拌効果を享受することが可能とな 形成が強成された。

トナー層の単位面積当たりのコート盘を数トナー担特体 [0044] 本発明では、トナー祖特体上に形成される の装面粗度Ra(μm)と後述するトナー階規制手段と

[w;トナー担持体按面1cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート  $w/\rho = 0.2 \sim 0.8$ 重量 (mg)

o; hナー真密度  $(\mathbf{g} / \mathbf{cm}^3)$  ] と極めて少盘となる ように散定する。

ロッチ現象やスリーブゴースト現象を引き起こし易くな [0045] トナー祖特体上に形成されるトナー時層の り、現像が困難となり画像濃度低下を生じる。また、ブ oが0.2米徴の場合は、トナー祖枠体上のトナーの特 り、画像上でのトナーの尾引きや飛び散りが改替されず 単位面積当たりのコート曲と、トナー其密度の関係w/ る。逆にw/oが0.8を超える場合は、穂が長くな **聞が過剰となるため、スリーブとのクーロン力が高生** 好ましくない。

キュピック1330、島苺製作所(株)社製)により遡 [0046]なお、トナー真密度は乾式自動密度計 (ア

【0047】本発明では、トナー担持体の教面移動選取 0倍となるように散定することで、数トナー祖特体上の トナー層は適度な撹拌効果を受ける為、静電階像の忠実 を静電階像祖特体の表面移動選買に対し1.05~3. 再現が良好なものとなる。

な画像形成は超めない。また、ペタ馬画像等、広い面積 にわたって多くのトナー曲を必要とする画像を現像する 場合、静電階像へのトナー供給量が不足し画像過度が降 くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの 機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー祖特体への [0048] 数トナー祖特体の表面移動選度が、静電階 と、蚊トナー層の受ける撹拌効果が不十分となり、良好 過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、 像相枠体の数面移動選度に対し1.05倍米満である トナー固着が発生、促進され、好ましくない。

[0049] 本発明では、トナー祖特体の教面粗度Ra

(25)

梅岡平8-297413

(μm)を1. 5以下となるように数定する。好ましく は1. 0以下である。更に好ましくは0. 5以下であ

【0050】**奴数面相度R**0を1.5以下とすることで 数トナー祖特体上のトナー層を議隔化すると共に、数ト ナー祖枠体とトナーの役舶回数が多くなる為、蚊トナー トナー祖枠体の有するトナー粒子の板送能力を抑制し、 の非負担も役割されるので哲學的に国知が向上する。

因えると、蚊トナー祖特体上のトナー層の辞磨化が困難 となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないので画 【0051】数トナー祖枠体の教面粗段Kaが1.5を 質の向上は紐めない。

む、敷面粗さ盥紅器(サーフコーダSE-30H、株式 さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の 会社小坂研究所社製)を用いて捌定される中心線平均租 **鮎,組さ曲様をy=f(x) た敷わした時、次式によっ** 【0052】本発明において、トナー祖特体の教面粗度 Ratt、JIS敷面粗を「JISB・0601」に基力 **た状められる何かミクロメートル(um) む牧むしたも** 方向に砌定長さaとして2.5mmの部分を抜き取り、 この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY のないう。

[0053]

 $Ra = \frac{1}{8} \int_0^1 |f(x)| dx$ 

は、たとえばステンレス,アルミニウム等から成る円筒 **推語や金属数、カーボンブラック、 帯電監御包御の徴粒** 状、もないはベクト状態なが好ましく用いられる。また 必財に応じ数固か金属、粧脂等のコートをしても良く、 [0054] 本独思に用いられるトナー柏朴体として 子を分散した相脂をコートしても良い。

【0055】更に、本発明に用いられるトナー相棒体の 教団組み形状を以下の哲へ無御することで本発明の画像 形成方法に好ましく用いられる。すなわち、歓牧面粗さ 形状がその外面箱を決定する面に対して、回館を持った **粗固からなり、 製粗固が少なくとも不均一に分散した平** 面を有し、現像スリーブ外因表面徴S=スリーブ直径

(2K) ×ェ×紀彼赵御缶忠東さ(1)に対した、数中 有しているのでトナー層を疎層化した場合、トナー祖符 **体数田の白ロクリーニング性も向上し、トナーの固絡等** の拘紮が防止される。上記の如き効果は、トナーの粒径 面の面積占有率が5~80%、より好ましくは10~6 0%となるように制御される。数占有率を上記範囲とす ることでトナー祖枠体上のトナーとの役触帯電と搬送能 **力のパランスが良好なものとなる。また、適度に平面を** が小価化する磁有効なものとなる。

[0056] 図4に本発明に好適なトナー祖特体(現像 スリープ)の構成の一回を示す。図4(a)に示すよう

先端部を頽締した平均径を飯味する。図4(c)は、図 はスリーブ外径数面に形成された凹部を数しており、図 に、現像スリープの長手方向 (回転軸方向) に対して平 **猛で、2 R ' は現像メリーブ外径装面に形成された凹部** は、スリーブ外径を費すその数面を示しており、ほぼな めらかな曲線からなる平面を徴味している。また、44 に示されているように先端的が細かくなった形状を呈し ているが、これにかえて先端部が平坦であるような構造 **行にすじ状に粗れた固が目視によって観察される。図4** (b) において、2Rは現像スリーブの外径、2gは内 4 (b) の詳細な説明をする為の拡大図で、曲線41 部全体が井戸形状であってもかまわない。

0. 1~10、好ましくは0. 2~8. 0であることが 騒ましい。ここで言う表面粗度Rzは、前出の「JIS [0057] この凹部による数面粗度Rz (μm) は B0601」による十点平均相さ (μm) に相当す 【0058】また、図4 (c) における1は、上記凹部 **脳の早払パッチでもり、1=1~200mmにもるいと** が好ましく、前出の数面粗を測定器等で測定される。

(Drawing & Ironing法)等により好道に製造することが出来る。一例として図5の概略的拡 大図に見られる様に徴視的な平面形状と凹部が配列され ており、現像スリーブ長年方向に対して構状の凹部が全 [0059] 上記構成の現像スリープは、校りしごき法 核にわたって存在し、平面状態を形成した数面に凹部の みが不規則に散在する。これによりトナーの帯電性と鍛 送性が向上する。

【0060】本発明における現像スリーブの安面粗さ形 数両組お、形状や極端袖のグァードなどによった回凸の 状は、前記ロー I 法による加工工程でのダイスの硬度、 状態を制御出来、所望のものが得られる。

[0061] D−1法による校り加工工程では、図1で **示されるようにケイ葉、鉄、マンガン等が微量含有され** たアルミニウム合金の板体を押えて3によって円開口を 右するダイス12に対して固定し、この板体をポンチ1 4によって椊したダイス12の路口を通して校り、カッ プ状の第1群村円筒71を形成する。

[0062] 図8で示されるしごき加工工程で、第1報 れ、径が鬩吹小さくなって行き、所望の現像スリーブが 材円筒71は支枠部材81に支持され、ポンチ82で矢 ダイス84、しごき用第2ダイス85、しごき用第3ダ イス86が配置され、ダイス83,84,85,86は この順に径が小さくなっている円形開口を失々有してい る。第1 繋材円筒7 1はポンチ8 2によって押されて各 印方向に押される。再絞り用ダイス83、しごき用第1 ダイスを通過するが、各ダイスにおいて外周がしごか 毎られる。尚、81はストッパーかむる。

[0063]図6 (a) に上記D-1法で得られた現像 スリーブの数面粗さ形状の一例を示す。破機8-1は、

スリーブ外周装面を示す測定値の山側の先端部分を網絡 したものである。また、破骸ョー2は、スリーブ外周致 面凹部の先端部を示す測定値の谷側の先端部分を平均し **大額絡したものである。**  [0064] この図かち明らかなように、スリーブ外囲 数面を形成する破線 a - 1 では、部分的に不連続となっ ており、その不道統部分に凹部を生じることによって、 租れた面を形成している。

[0065] このとき、図中の41は微小な平面を致わ **すなむち、骸甲固とはパルス状の骸筋44に対した比較** 的滑らかな面41のことをいい、 従来の現像スリーブの しており、本発明でいうところの平面を意味している。 数面粗さ形状を示す図(b)と区別される。

【0066】本発明に係るトナー祖特体は、上配の如き 校面粗さ形状を虽する範囲でサンドブラスト荘、ピーズ プラスト法、エッチング法、アルマイト法等の周知の数 面処理方法との組み合わせにより製造することが可能で

ドが形成する微小間隔、あるいは、弾性体プレードとの 当後により形成される模状空間を調整することによりト ナー層の薄層化が成されると共に、トナーの効果的な解 数トナー指枠体と対向して強磁性金属プレードを微小関 隔をもって配するか、弾性体からなるブレードを当接す ることが好ましい。 数トナー担存体と強弱性金属プレー きほぐしと撹拌が行われるので、良好な帯電付与が造成 [0067] 上記トナー祖枠体被面に形成されるトナー 層の薄層化を容易にする為のトナー層規制手段として、

は、飲トナーの組由平均径D4 (μm) が3.5≤D4≤ [0068] 本発明の画像形成方法に用いられるトナー 6. 5であり、且つ、個数粒度分布における3. 17 μ □以下の粒子の存在割合N(個数%)との関係が、 35-D4×5≤N≤180-D4×25 を簡足する粒度分布を有するものである。

【0069】本発明において、トナーの量する粒度分布 を上記の如き範囲に調整することにより、前配のトナー 担持体、並びに、骸トナー祖特体の骰定条件とのマッチ ングが非常に良好なものとなる。

【0070】トナーの平均粒径及び粒度分布は種々の方 **決によった劉庇できるが、本発明においてはコーグター** レアチサイザー 1 1 對(コーグター社製)を用いて作り

パン社製) が使用できる。測定方法としては、前配電解 約1%NaC1水溶液を闕製する。例えば、ISOTO **水浴液100~150m1中に分散剤として、卵面活性** N (K) – I I (コールターサイエンティフィックジャ 5。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3 【0071】電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、 剤、好ましくはアルキガベンゼンスルホン酸塩を、0. 1~5m1加え、さらに測定**試**料を2~20mg加え

チャンネル毎の代数値とする)、並びに、個数分布から **ャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナーの** た。それから、本発明に係る体徴分布から求めた重量基 **水めた個数基準による3、17μm以下の粒子の存在額** 分間分散処理を行ない、前配測定装置により、アパー9 即の<u>国由</u>平均粒径D4(μπ;各チャンネルの中央値を 体徴,個数を測定して体質分布と個数分布とを算出し 中N (個数%) を求めた。

なわち、トナーに望まれる路特性が好ましく引き出され 中の御発成分含有盘を闕敷し、後述する特定のワックス カブリのない安定した良好な画像を長期にわたって形成 【0072】本発明の画像形成方法では、トナー組成物 し得ることが可能となる。また、同時に、低温定着化を **盤成すると共に、広い定着領域を得ることが出来る。す** ると共に、国役形成被買とのトッチングに非牲に優れる を添加することにより、微小ドット画像再現性に優れ、 のである。

05重量%未満である。更に好ましくは、0.02重量 [0073] この場合、トナー中の輝発成分は、0.1 **重量%未満となるように制御される。好ましくは、O.** %未徴である。

成装置から受ける外力に対し、トナーの機械的強度を高 0. 1重量%を超えた状態で後述するワックス成分と共 面、骸ワックス成分の再結晶の成是や相分離も容易とな **量の副反応物、例えばスチレンの酸化分解から生じるべ** ンメアルデヒドや女患を酸、更には他のトナー構成材料 中に残留する低分子量成分やトナー製造時に発生する低 用いる容剤や未反応モノマーの残留成分は、トナー組成 物を部分的に可塑化することが多い。 本発明の如くトナ 一祖特体上のトナー層を極めて疎隔化する際には画像形 めておくことが望まれるが、トナーの低温定着性や現像 神性等にも配慮を要する。トナー中の細発成分含有量が 存すると可塑効果を増大させる為、較ワックス成分のみ る。そにで、トナー製造に躱し、繋ワックス成分の分散 前後の残存溶剤や未反応モノマーの存在曲を制御するこ とにより、磁性粒子粉末の良好な分散状態とその状態で の長期安定化を達成することが可能となり、トナーの諸 特性が格段に向上する。また、画像形成装置とのマッチ ノマーはもちろん、未反応モノマーから原生する低分子 分子虽成分等が含まれる。この中でも特に樹脂製造時に [0014] 本発明において、揮発成分とは、後述する ペインダー抽脂組成物の製造時に用いる溶剤や未反応や ならず、他のトナー権成材料の分散速度が強くなる反 ングも優れたものとなる。

[0015] すなむも、敷ワックス成分分散性のペイン 3, 000ppm、且つ、朱反応モノマー量で50~3 0000m、酸ワックス成分を熟溶融混練等により分散 数米反応モノマー量は150ppm以下の範囲内に制御 した後の骸幾存溶剤量は1,000ppm以下、且つ、 ゲー樹脂組成物中の御発成分の残存溶剤曲は300~

(24)

[0076] 本発明において、トナー中の揮発成分の定

■方符については、ORK来等により、加密時の価値数 @ガスクロマトグラフィー (GC) を用いる方法等の公 **名の方法を適用することが出来る。これらの中でもGC** を用いる方法は、トナー用パインダー補脂製造時に用い 少量として割危する熱質量割定(TG)を用いる方法、 る路倒や米反応モノマーの残留成分を定権する場合に

【0011】本発明において、トナー中の御発成分をT た際に観測される加熱蔵曲分より水められる。具体例を Gにより定量する場合、サンプルを200℃まで加熱し は、年に有効な方法である。 以下に配す。

【0078】 (TGの営所条件)

桜岡 :TGA-7、PE7700 (パーキンエル

**単極温度:10℃/min** 図の強視:N2特田気下

【0079】また、トナー組成物やパインダー樹脂中の 推脂製油等に用いる路型や米区ボモノケーの製田成分等 をGCを用いて定量する場合の具体例を以下に配す。 【0080】 (CCC) (CK生)

:符融シリカキャピラリカラム(1&W :GC-14A (馬苺製作所社製) **494** 

(サイズ…30m×0.249mm、液枯…DBWA SCIENTIFC社製)

: 2. 5 5 m g の DM F を 内部 は ひと し、 X、胰原…0.25 μm)

100m1のアセトンを加えて内部領費品入り溶媒をつ くる。 吹に現像剤400mgを上配溶媒で10m1の溶 液とする。30分間超音波版とう機にかけた後、1時間 校園する。次にO. 5ヵmのフィルターで領過をする。 7ち込み試料量は4ヵ1とする。

が格段に向上した。

: FID (スプリット比…1:20) [0081] 多氏器

キャリアガス: N2ガス

オーブン温度:70℃→220℃(70℃で2分符機 後、5七/分の割合で昇極)

生入口温度 : 200℃

校出器温度 :200℃

**容嵌に対象となるモノャーを加えた保御サンプルにしい て回袋にガスクロをトグラフ迦定し、モノャーと圴岜樑 袋虫様の右段:サンプク容液と回接のDMF、アセトン** 自品DMFの包含比/旧程氏を求める。

[0082] 本発明に好適なワックス成分は、示控赴蛮 熱量計により初定されるDSC曲線において、昇祖時に 10~130℃の倒模に最大吸漑パークを示し、奴最大 吸帳 アークのアーク 位度に対して±9℃の範囲に降温時 の最大強能ピークを存することを特徴とする。

[0083] 昇祖時のDSC曲線において、上記温度倒

成で餃ワックス成分が融解することによりトナー製造時 **幇脂に適度な可塑効果を及ぼし、均一なトナー組成物を** 与える。また、トナー製造後には良好な定着性はもとよ り、均一に分散した数ワックス成分による艦型効果が効 には、世記薛駱成分と共存することにより、パインダー 果的に発現され、定着領域の確保、更にはトナーの現像 特性が向上する。

映ししり、繋パインダー抽脂との相联効果により糖型柱 をも効果的に発揮することができ、低温定着性と耐高温 帯電に悪影響を与えず、トナーの現像特性が更に優れた ものとなる。しかし、このようなワックス成分は、再絡 晶辺度が斑く、柏分離を起こし易いのか、トナー中やの **等の問題を拾いていたが、前述した様にトナー組成物中** の毎発成分の残存由を精密に制御することで解決される ばかりか、数ワックス成分の分散机のトナー構成成分中 **構成成分の分散状態が飛躍的に改善し、トナーの賭学社** この発熱と一クが昇温時の敵吸熱と一クに近い温度倒壊 に存在することは数ワックス成分がより均質であること を示しており、この勘を小さくすることにより、繋ワッ 明に係るワックス成分は、数ワックス成分を含有するト ナー組成物が定権被置か加熱された際、後近するパイン ダー樹脂を瞬時に可塑化するため、低温定着に大きく實 る。また、均質な状態のワックスが分散することで摩擦 分散不良,画像形成装置から受ける外力によるトナー劣 化,更には長期保存によるワックス成分のプルーミング に含まれる揮発成分量を制御することにより、各トナー [0084] 一方、路通時のDSC曲線では、数ワック クス成分の熱応答性が迅速なものとなると同時に、過度 ス成分の疑固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。 オフセット性の両立を高度に適成することが可能とな

ンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその オレフィンワックス及びその歓導体が挙げられ、誘導体 次のようなワックスから得られるものである。 パラフィ フィッシャートログショワックス及びその骸導体、ポリ [0085] 本発明に好ましく用いられるワックスは、 に数化物や、ピニル殊モノマーとのブロック共組合物、 誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその誘導体、 グラフト変性物を含む。

の閏生成物:萬分子曲のポリアルキワンを繋分解して得 【0086】その他のワックスとしては、アルコール及 びその誘導体、脂肪酸及びその誘導体、酸アミド、エス [0087] 中でも好ましく用いられるワックスは、ア **ルキレンを高圧下やラジカル组合或いはチーグラー勉媒** を用いて塩合した低分子虫のポリアルキレン及びこの時 テル、ケトン、硬化ひまし袖及びその誘導体、植物系ワ シクス、勧彻米ワックス、餌物珠ワックス、ペトロラグ タムも利用できる。前配誘導体には、ケン化物、塩、ア **ハキワンオキサイド仲加物、エステルが含まれる。** 

られる低分子量のポリアルキレン;一酸化炭素及び水鞣 からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水祭の 蒸留残分、或いはこれらを水紫添加して得られる合成炭 化水葉;から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤 ル、アルコール誘導体、脂肪酸、酸アミド、エステル或 いは、ホンタン米粉単体である。更に、脂肪酸の不植物 が添加されていてもよい。或いは、直盤状のアルコー を予め除去してあるものも好ましい。

が数千、特に千ぐらいまでの段化水繋を母体とするもの [0088] 特に好ましいものは、チーグラー触媒でエ チレンの如きアルキレンを国合したもの及びこの時の副 生成物、フィッシャートロプシュワックスの如き肢繋数 が良い。

分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用い、 ト変性を行なってもよい。例えば、これらの方法で、低 [0089] これらのワックスから、プレス発汗法、符 ば、融液晶析及び結晶ろ別)等を利用して、ワックスを 叉にこれらから低分子量分を除去したものなどの任意の 朝法、其空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化(例え られる。また分別後に、酸化やプロック共宜台、グラフ 分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したもの、 分子量分布を持つものである。

つである。これらの低分子量ワックス成分は、重量平均 [0090] 特に本発明に係るトナーに低分子量のワッ 分子量 (Mw) は3万以下、好ましくは1万以下のもの クス成分を添加することは、本発明の好ましい形態の一 が望ましい。更に好ましくは、Mwが400~3,00 0、数平均分子量 (Mn) が200~2,000、更に Mw/Mnが3.0以下であることが窒ましい。

り、トナーに好ましい物理的特性を持たせることが出来 る。すなわち、上配範囲より分子量が小さくなると熟的 影響や機械的影響を過度に受け易く、耐オンセット性や 保存性に問題が生じる。また、上記範囲より分子量が大 【0091】このような分子量分布を持たせることによ きくなると、数化合物の添加効果が消失するだけでな

[0092] 更に本発明に好ましく用いられる低分子量 く、画像形成装飾とのマッチングに問題を生じる。 ワックス成分は、下配一般式

成することが出来る。すなわち、後述する結婚樹脂との ステル基, スルホニル基を示す。]を有するゲルパーミ エーションクロマトグラフによる血量平均分子量が30 0.0以下の化合物を60重量%以上、好ましくは70重 量%以上含有させることにより本発明の目的を高度に避 Y:水酸基,カルボキシル基,アルキルエーテル基, [0093] [R: 敗化水繋葢を示す。 マッチングが非常に良好である。

【0094】具体的な化合物例としては、 (A) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH (B) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>n</sub>CH<sub>2</sub>COOH

(C) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) , CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>) , CH<sub>3</sub> (D) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) nCH<sub>2</sub>COO (CH<sub>2</sub>) nCH<sub>3</sub>

(n=約20~約200; m=0~約100) (E) CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) nCH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H

る。化合物(A)から誘導される化合物であれば上配の 例に示した以外のものでも使用出来る。

合物の誘導体であり、主質は直缀状の飽和炭化水繋であ

**等を挙げることができる。これらの化合物は、** 

は35以上、特には45以上を主成分とするものが好ま るピークが炭素数で1つ毎に規則的な強弱が現われる低 [0095] 上記医分子曲ワックス成分で特に好ましい ものとしては、ガスクロマトグラフィー (GC) により 側定される炭素数分布において炭素数が25以上、更に **しい。そした炭漿数(メチレン数1個)に応じた現むれ** 分子量合成ワックス成分が、可塑効果の制御が容易で、 本発明に好ましく用いられる。

原理から、高精度の内熱式入力補償型の示益走査熱量計 [0096] 現像特性,定着性,耐高温オフセット性等 のトナーの簡称性をパランス良く、高度に適成する為に [0091] 本発明においてDSC割定では、ワックス の熟のやり取りを測定しその準動を観測するので、測定 は、最大のピークが段罄数25以上、特に30以上、さ らには35~150にあるものが好ましく用いられる。 や測定することが好ましい。例えば、パーキンエルャー 社製のDSC-7が利用できる。

**草じて行う。本発明に用いられるDSC曲様は、1回昇** [0098] 邀庇方街は、ASTMD3418-82に 温,降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/mi 【0099】本発明においてワックスの分子量分布はG nで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。 PCにより次の条件で割庇される。

被酶 :GPC-150C (ウォーターズ牡製) カラム:GMH-HT(東ソー社製)の2通 [0100] (ワックスのGPC盥G発年)

温度 : 135℃

怒媒 : o - ジクロロベンゼン (0. 1%アイオノール

: 1. 0ml/min.

[0101]以上の条件で割定し、資料の分子由算出に あたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した 分子量較正曲線を使用する。さらに、MarkーHou wink粘度式から導き出される被算式でポリエチレン 改称 :領度0.15重量%の飲料を0.4m1在入 数算することによって算出される。

【0102】本発明においてワックスの炭紫数分布はガ スクロマトグラフィー (GC) により次の条件で割定さ

[0103] (CCの製炉条件)

:HP 5890 シリーズ11 (街河島

気柱駅)

:SGE HT-5 6m×0. 53mm キャリアガス:He 20ml/min Consta 1Dx0. 15 µm

nt FlowMode

在入口値度 : 40℃→450℃ ギーゲン協政:40℃→450℃

数田器温度 :450℃ . F I D

・プフシツォーロントロー乡年 数田路 在入口

つ、最適的性や一位に保むしつ資店し、n ーパテレイン [0104] 以上の条件で拍入口を圧力コントロール か蘇樹サンプルかした用いた。 【0105】トナー組成物中に磁性粒子粉体を分散させ た駐性トナーを用いることは、本発明の画像形成方法の

【0106】本郷町に戻るトナーを腐粕トナーとする語 合、原母性トナーは下記の式で定義されるトナーのパッ **サング時の鉛酸母を0、50~0、10とするにとでト** ナーの帯観砕性が向上し、良好な固像を形成する。 年まし、労働さめる。

向は、上述の如き微粒径のトナーを用い、トナー祖特体 [0108] 一般にトナーは、主に現像剤租枠体とトナ のスッキング母の鉛軽番が0、50米質の状態が軽散性 0を組えると十分な母技帯電が得られない。 特にこの頃 【0107】 空散中 = (真密度 - タップ密度)/真密度 **一名包グフード回た母猴非島が行むため。奴母和トナー** 電が繰り返されると摩擦帯電が過剰となるばかりでな く、トナー粒子数固の光化を右鎖させる。また、0. 上のトナー層を疎降化した場合に顕落となる。

[0109] 本発明においてトナーの真密度は以下のよ する。このサンブルの体徴及び重量を測定し密度ゝを求 【0110】トナー約1gを1R資応用錠剤成型器にい れ、約200kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間加圧し成型 **かにした営所する。** 

数パウダーテスターに付属している容器を使用して、数 [0111] 本発明のトナーのタップ密度の測定はパウ パウダーテスターの取扱説明書の手履にしたがって遡定 ダーテスター (ホンカワミクロン (株) 社製) を用い、 った何か回う。

の数面体性を良好に反映することが出来る。そこで、本 発明者のは、最低トナーに液加される磁性粒子粉米にし 組成及び構造を特定のものとすることで、画像形成方法 とのマッチングが極めて良好で、得られる画像の種々の [0112]ところで、本発明の国像形成方符は、トナ 一位存存上のトナー届か降届化しているね、トナーの在 する特性を引き出すことに優れており、特に、数トナー いても鋭倉検討したところ、歓磁性粒子粉末の最被面, **脊柱が格段に向上することを見出した。** 

[0113] 本発明に係る段位トナーでは、磁性酸化鉄 位子のケイ類元類(Si)の含有率が鉄元類(Fe)を

0.8~6.0である磁性粒子粉末を含有することが好 を基準として、0.4~2.0庶由%であり、且つ、駮 **塔型にして、0.2~3.0組由%であり、且つ、核磁** ましい。 更に好ましくは、ケイ繋元繋の含有容が飲元霖 磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が 性酸化鉄粒子の吸敷面におけるFe/Siの原子比が 1. 2~4. 0である磁性粒子粉末である。

[0114] 特に好ましくは、威酸化鉄粒子教面を、更 に反応性を有する数面改質剤で被覆する 2段処理を施し

た磁性粒子粉末である。

鉄粒子の内部と最表面の双方に存在する。すなわち、鞍 ケイ禁元粜換算で0、4~2、0重量%に相当する水溶 性ケイ酸塩の液加や析出条件を制御することにより、酸 **も数固に向かった道統的、又は、段階的に増加し、最数** 面にてFe/Siの原子比が0.8~6.0 となる様に は酸磁性酸化鉄粒子表面に強固な構造をもって存在する 数化鉄中に含有されるケイ紫元祭は基本的に歓磁性酸化 磁性酸化鉄粒子中に存在するケイ繋元繋の分布が内部か 閲覧される。これにより最要面に存在するケイ葉化合物 ことが出来るので、蚊橇性酸化鉄粒子をトナー中に添加 [0115] 本部明に係る磁性酸化鉄粒子では、鞍磁性 磁性酸化鉄粒子の製造に躱し、鉄元塀(F8)に対して し使用しても数面状態は殆ど変化しない。

[0116]また、飯磁性酸化鉄粒子の最装面のケイ探 原子量は、本発明に係る磁性粒子粉末の流動性及び吸水 のトナー物性に大きな影響を与える。更には、駁磁性粒 子粉末を反応性を有する数面改質剤で処理する際の要面 性と相関が有り、繁磁性粒子粉末を含有する磁性トナー 処理状態にも関与する。 【0117】 鮫嵒性酸化鉄粒子中のケイ鞍元券の名有枠 が0.2重量%未満でFe/Si原子比が6.0を超え る協会、ケイ珠元霖は鞍路柱敷冗僚粒子の内部に多く存 在することになり、磁性トナーへの改善効果、伸に磁性 トナーの消費性の改善組度が低い。逆に、Fe/Si原 子比が0. 8 未満の場合、ケイ蟤元繋の大部分が鞍磁性 数化鉄粒子の数面近傍に存在するので高温環境下におけ る帯電性に支障を来す。また、この様な状態の磁性酸化 鉄粒子に後述の如き表面処理すると、処理剤の被覆状態 が不十分となり好ましくない。

し、好ましくない。逆に、FB/S;原子比が0.8未 か、結婚補脂中への分散性も低下し、磁性トナーの現像 0を超える場合、ケイ堺元琳の際加効果が発現しづらい [0118] 一方、蚊磁性酸化鉄粒子中のケイ鞍元繋の 含有华が3.0塩量%を超え、Fe/S;原子比が6. 箱の場合、高温環境下での帯電性に支障を来すばかり ばかりか、瞭磁性酸化鉄粒子の磁気特性に影響を及ぼ 特性や耐久性に問題を生じる。

[0119] 本発明において、磁性酸化鉄粒子の最安面 におけるFe/Si原子比及び後述するFe/A1原子 ttは、X棒光電子分光法(XPS)によってそれぞれ以

Fの条件や測定される。

:ESCALAB, 200-X型 X税光电子分光装置 (VG社製) [0120] 装置

X株質: Mg Ka (300W)

分析領域:2mm×3mm

は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080 (理学電機 S K0119」に従って、蛍光X鞍分析を行うことに 工数(株)社製)を使用し、けい光X線分析通則「11 [0121] また、磁性酸化鉄粒子中のケイ繋元礬量

性酸化鉄粒子の装面を反応性を有する表面改質剤で被覆 [0122] 本発明に係る磁性酸化鉄粒子の好適な形態 としては、嫁磁性酸化鉄粒子の内部と最衰面の双方にお けるケイ群元琳の存在状態を好ましく制御した後、駁磁 処理を行う

[0123] 本発明における反応性を有する安面改質剤 としては、シラン化合物、チタネート化合物、有機ケイ 群化合物等が挙げられる。

ジンロキサン、1, 3ージピニハテトラメチルジッロキ オルガノシリルアクリレート、ピニルジメチルアセトキ シンラン、ジメチルエトキンシラン、ジメチルジメトキ シシラン、ジフェニルジエトキシンラン、ヘキサメチル ルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニ ロムメチルジメチルクロルシラン、ロークロルエチルト サン、1、3ージンHIパナトウメサルジシロギサン等 【0124】磁性酸化鉄粒子の数面処理に使用されるシ ラン化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメ **チルンラン、トリメチルクロルンラン、トリメチルエト** キシンラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロ **ルジケロルシャン、ペンジルジメチルクロルシテン、ブ** クロルメチルジメチルクロルション、トリオルガノシャ ンメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリ リクロルシラン、B-クロルエチルトリクロルシラン、 が挙げられる。

ート; インプロポキンチタン・トリN-エチルアミノエ ロボキンチタン・トリインステアレート:インプロボキ シチタン・ジメタクリレート・インステアレート:イン ト・インプロボキンチタン・トリスジオクチルホスフェ チルアミナト; チタニウムピスジオクチルピロホスフェ レンジオクチルホスファイト:ジーロープトキン・ピス 【0125】また、チタネート化合物としては、インプ **ートオキシアセート・ピスジオクチルホスフェートエチ** プロポキンチタン・トリドデッグペンゼンスグポネー トリエタノールアミナトチタン毎が挙げられる。

イルが挙げわれる。好ましくはシリコーンオイルとして は、温度25℃における粘度が30~1000センチス トークスのものが用いられる。例えばジメチルシリコー ンオイル、メサルフェニルシリコーンオイル、ローメチ 【0126】 有徴ケイ株化合物としたは、シリコーンお **クスチワン殻柱シリコーンギイガ、クログレキーガシリ** 

ローンギイグ、レシ駐疫指シリローンギイグ母が好まつ

**発開平8-297413** 

(26)

0.05~5塩量部添加され、被覆処理が施される。よ [0127] 上記の如き反応性を有する数面処理剤は、 処理母体となる磁性酸化鉄粒子100重量節に対し、

9 好ましくは、0. :1~3 重量節、特に好ましくは0. 1~1.5 塩量部である。

[0128] 本発明に係る磁性粒子粉末は、例えば、下 記方法で製造される。

リ米箔液と栓反応させて毎られた水製化粧一鉄コロイド [0129] まず、第一鉄塩水溶液と胶第一鉄水溶液中 を含む第一鉄塩反応水溶液に、酸聚含有ガスを通気する を含む第一鉄塩のいずれかにあらかじめ水可容性ケイ酸 4~2. 0角角%) の50~99%添加し、85~10 ドからケイ繋元繋を含有する磁性酸化鉄粒子を生成させ 4~2. 0塩曲%)の1~50%を添加して、更に85 のFe2+に対し0.90~0.99当曲の木製化アルカ ことによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、前 **記水酸化アルカリ水溶液又は前配水酸化第一鉄コロイド** 0℃の温度範囲で加熱しながら、酸素含有ガスを通気し る。その後、酸化反応格了後の懸濁液中に残存するFe 24に対して 1.00当曲以上の木敷化アルカリ木路液及 ~100℃の超級衛囲が加熱しながの、吸欠反応したケ ト数介反応なすることにより、自己木製介紙=敷コロイ び残りの水可溶性ケイ酸塩、すなわち、全合有量(0. 塩を鉄元葉に対してケイ繋元葉換算で、全合有量(0. イ琳元琳を含有した磁性酸化鉄粒子を生成させる。

いるアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を生 成粒子に対してアルミ元紫梭算で0.01~2.0重量 %になるように添加した後、p.Hを6~8の範囲に関監 して、路柱酸化飲費面にアルミ水酸化物として护出させ は、蚊ケイ繋元素を含有する磁性酸化鉄粒子が生成して [0130]次いで、アルミ水酸化物で処理する場合 る。次いでロ過、水苑、乾燥、解砕する。

[0131] これちの磁性酸化鉄粒子は、必要に応じて 前述の如き反応性を有する表面改質剤により粒子按面が **被覆処理される。被覆処理の方法としては、乾式処理法** と湿式処理法の2つの方法が挙げられる。飲湿式処理法 は、磁性酸化鉄粒子を水、又は、有機溶剤に分散させて スラリー化し、撹拌しながら装面改質剤を添加する方法 ンシェルミキサーやスペーミキサー毎の高温撹弁機を用 いる方法 シンプンンミックスケーワーの名き ホイール **ール型低模機、又は、らいかい機を用いた場合、圧縮作 ためり、脱水や乾燥の工箱でケーキ状の筋填物となるこ** とを会儀なくされ、トナー中に添加する際、均一分散が 困難となり好ましくない。 一方、乾式処理法としてはへ 分散性をも向上させ、粉体物性を好ましく髑髏すること が可能である後者の方法が選択される。すなわち、ホイ が、本発明では磁性粒子粉末の安面処理を施しながら、 型棍練機、又はらいかい機を用いる方法が挙げられる

高度に被覆処理された本発明に係る磁性粒子粉末が得ら 用により磁性粒子粉末の粒子間に介在している反応性を 有する表面改質剤を繁璧性粒子粉末表面に押し広げ、そ して、せん断作用によって奴隶面改質剤を引き延ばしな がら磁性粒子粉束の磁集を解き、更に、へらなか作用に より均一処理が施されることにより、個々の粒子教面が

[0132] 本発明では、磁性酸化敏粒子への反応性数 西设質剤の窓加力法としては、数反応位表面改質剤を固 版、又は、角部点の路型に路解した後、蝦麟する。

[0133] 反応性教団改質剤の固定化を促す為、被覆 処理時の摩擦による発釈温度と磁性酸化鉄粒子が保持す る水分戯は下記の如く無御される。

を促進すると共に、アルコールの如き分解生成物を気化 0. 4~1. 0貸曲%の簡囲にする。 いれにより、 哲記 に倒示した哲さシラン年の加水分解とその後の組合反応 させ、除去することができ、トナー用磁性粒子粉体とし **【0134】 すなわち、被罹処理時の発療温度を40~** 110℃、且つ、磁性酸化酸粒子の保持する水分量を て好ましいものとなる。

[0135] なお、被覆処理時の発際温度は、用いるホ 回転数)や処理量により関盤され、外部から加熱しても **イーケ型語練機、又は、かいのい機の処国強威(荷៨)** 

【0136】他方、昭在殿に敷牧子の保存する水分曲

は、後述する様に酸磁性酸化鉄粒子のケイ漿形雑含有量 と教団構造で無御する。

# 平常度 = 平均粒径より算出した磁性酸化鉄粒子の設面積(m²/g) 平常度 = <u>東間して</u>様大磁性酸化鉄粒子のBET比表面령(m²/g)

[0143] ここで、磁性酸化鉄粒子のBET比較面積 の財割は次のようにした行う。

**灰める。 サンプケの哲均組 とつたれ、50 でも10 時間** (株) 製、金自動ガス吸着量測定装置:オートソープ 1 を使用し、吸着ガスに密頼を用い、BET多点法により [0144] BET比較面積は、砂袋アイオニクス の取飲か作り。 [0145] また、平均粒径の測定及び磁性酸化鉄粒子 の教面積の算出は次のように行う。

[0146] 磁性酸化敏粒子の透過型電子顕微鏡写真を 最影し、4万倍に対大つたものにしゃ、缶敷に260個 建定後、投影塩の中のMartin格(定方向に投影面 資を2等分する線分の長さ)を測定し、これを個数平均 [0147] 数面積の算出には磁性酸化鉄を平均粒径を 直径とした財形と仮定し、通常の方法で磁性酸化鉄の密 質を創定し数面積の値を求める。

[0131] 本発明において、磁性酸化鉄粒子の水分量 は、予め破磁性酸化鉄粒子を25℃/65%RHの類増 Fに一昼夜放置した後、微曲木分割応装置AQ-6型及 製) を用い、盤繋ガスキャリア 0. 2リットル/min を通気しながら130℃に資料を加熱しその躱の蒸発水 び自動水分気化装置SE-24型(平沼産業(株)社 分曲の割庇を行う。

酸塩類、加水分解等で生じるゾル状ケイ酸等のケイ酸が 例示される。また、添加する水可溶性アルミニウム塩と [0138] なお、本発明に使用する磁性酸化鉄粒子に **添加するケイ酸化合物は、市販のケイ酸ソーダ等のケイ** したは、強酸アルミ律が倒示される。

[0139] 第一僚塩としては、一般的に暗殿符チタン る硫酸酸の利用が可能である。さらに塩化鉄等の使用も 製造で副生する硝酸鉄、鋼板の数面洗浄に伴って副生す 口能かある。

7、より好ましくは0. 5~0、7を満足することであ [0140] さらに本発明に好適な特性酸化鉄粒子の中 の曲に関係し、平治度が0.3米酒の場合、磁性酸化鉄 る。本発明での平滑度は、磁性酸化鉄粒子の装面の細孔 本限140.3~0.8で、年1人140.45~0. の数面の細孔が多く存在し、水の吸着が促進される。

[0141] 本発明において協性酸化鉄粒子の平治度は

欠のように求める。

[0142]

【0149】上記の如き製造方法により得られた磁性粒 子粉末では、ケイ葉元葉が路性酸化鉄粒子の内部と最衰 面の双方に存在し、眩眩性酸化鉄粒子の中心部から最被 **西にかけた蔵⊈色に基加したいる。** 

数回键 = (密度) × (平均粒图)

[0150] 更に、磁性酸化鉄粒子をアルミ水酸化物で 処理する場合、アルミニウム元兼は、基本的に磁性酸化 鉄粒子の数面及び数面層のみに存在するものである。

[0152] 磁性酸化鉄粒子の関密度が0.8g/cm の被覆処理が不十分となるばかりか、トナー製造時にお 数磁性酸化敏粒子の熱密度が0.8g/cm3以上、好 3未満の場合、蚊は性酸化鉄粒子への反応性装面改良剤 【0151】本発明のより好ましい茶の一つとしては、 ましくは1.0g/cm<sup>3</sup>以上を満足することである。 ける他のトナー材料との物理的混合性に悪影響を及ぼ

は、概数質数形「JIS K 5101」に替じた作 [0153] 本発明における磁性酸化鉄粒子の高密度 し、磁性酸化鉄粒子の分散性が低下する。

[0154] さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子

は、アルミニウム元葉に換算して0.01~2.0重盘 %のアルミ木酸化物で処理されていることが好ましい。 より好ましくは、0.05~1.0塩田%である。

化物等の状態や核磁性酸化鉄粒子数面に存在する。通常 比べて、アルミニウム元架と酸菜の結合の分極は大きい は、アルミニウム元繋を含まない磁性体と比べて良好な ものとなると考えている。なお、この傾向は、ケイ繋元 (0155) 核磁性酸化鉄粒子に含有されるアルミニウ ム元琳の一部は酸化物、或いは水酸化物、或いは含水酸 の磁性体を構成する鉄等の遷移金属元報と酸紫の結合に ために、アルミニウム元衆を含有する磁性体の帯電性 群についても回抜かむる。

[0156] アルミ元琳に換算して0.01面曲%未満 の場合、その効果は少なく、逆に2.0重量%を超える 協合、磁性トナーの穀類物性、物に高温下の帯観物性が 脚行しやかい。 [0157] さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒 0、さらに好ましくは0、3~2、0である。これによ り将電物性が最適化されると共に、酸磁性酸化鉄粒子数 子の最被面におけるFe/A1原子比が0. 3~10. 0であることが好ましい。より好ましくは0.3~5. 面を反応性を有する装面改質剤により被覆処理を行う

**蘇、徴量のアルミニウム化合物が存在することで、処理** 効率が向上する。特にアルコキシシリル基を有するシラ ン化合物やアルコキンチタニル基を有するチタネート化 合物を按面改質剤として選択する場合に有効である。

【0158】磁性酸化鉄粒子の最安面におけるFe/A 1 原子比が0. 3 未満の場合、トナーの環境特性、特に 高値下の帯観特性が悪化しやすく、10.0を超える場 台には、帯電安定化の効果を得られない。

は、平均粒径が0. 1~0. 4μmであることが好まし [0159] さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子 い。より好ましくは0.1~0.3ヵmである。

【0160】さらに本発明のより好ましい系の一つとし たは、鮫磁性酸化鉄粒子のBET比較面積が15.0m  $^2/_8$ 以下、好ましくは $^2/_8$ 以下を満足する 0m²/gを超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸塔性 が増加し、繁磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの吸 ことである。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15. 位性, 帯電性に悪影響を及ぼす。

[0161] 本発明者らは、鋭意検討の結果、磁性酸化 へ闘与したおり、 循光容徴をコントロールすることが吸 も重要であることを見い出した。紋磁性酸化鉄粒子の金 g、より好ましくは、8.0×10<sup>-3</sup>~12.0×10 教粒子の水分吸焰物性は、その数面における細孔が大き 笛孔谷檀が1. 0×10-3~15. 0×10-3m1/

[0162] 磁性酸化鉄粒子の玻面全細孔容積が7.0 ×10-3m1/8未満の場合、磁性酸化鉄粒子の水分保 **時能力が著しく低下する。そのため、低温下の環境にお** -3m1/gであることが好ましい。

いて、駮路性酸化鉄を含有している路柱トナーは、チャ

特徴年8-297413

28

[0163] 会細孔容積が15.0×10<sup>-3</sup>m1/gを の環境において、歓磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナ 一は、放置により吸遏しやすく帯電角の低下を生じ、そ 陷える場合、紡獪樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒 子かの磁性酸化酸粒子が脱縮し、その結果とした、画像 資度低下等の悪影響を与えやすい。さらには、磁性酸化 鉄粒子の表面細孔は、水分の吸着に大きく関与し、敏磁 性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの水分吸着性に大き く影響を与えている。磁性トナーの表面水分盘は、トナ - の茶配等性に大きく闘与している。そのため、高穏下 ージアップしやすく、回像破敗低下を生じやすい。 の結果、画像撥度低下を生じやすい。

子は、要面の細孔分布において、細孔径20 A 未満の細 [0164] さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒 (20A~500A) の梱孔 (メソロポア) の全比敷田 孔(ミクロポア)の全比較面積が、細孔径20人以上 **育以下となることが好ましい。** 

しにくい。磁性酸化鉄粒子の細孔径20 A未満の細孔の 特配幹性が若しく低下し、さらには帯電枠性の回復が困 り多く存在することとなり、眩磁性酸化敏粒子を含有す に影響が大であり、小さな細孔の場合は、吸着水が脱着 全比数面積が、細孔径20人以上の細孔の全比数面積を 餡える場合は、吸着水が脱着しにくい吸着サイトが、よ る路性トナーにおいて、毎に高値下の長期放置において 【0165】磁性酸化鉄粒子の数面細孔径は、水の吸着 難である。

構造を上記の如く制御することで、核磁性酸化鉄粒子の [0166] 本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の数面 毎温線にヒステリシス (すなわち、楚) が、任意の相対 金栞ガスにより吸脱着等温袋において吸着側と脱艦側の 圧における吸脱糖の吸着ガス量差が4%以下とすること が可能となる。

(すなわち、철) を生じることは、その梱孔において梱 **光入口が狭く、内部の笛光が広がったいるインクボトル** (水) が脱増しにくい権治となり、蚊母性数化鉄粒子を 影響を及ぼすものである。また、上述の如き衰面処理方 法を用いた場合、反応性表面改質剤の眩眩性酸化飲粒子 **名有するトナーにおいて、帯に高値下での若毗幹柱に題** [0161] 蛮栞による吸脱稽等温袋にヒステリシル タイプの插孔を在しているものであり、吸着した物質 安面への被覆状態が均一なものとならない。

[0168] 本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容 積、細孔径20 A朱濱の細孔の全比較面積、細孔径20 A以上の細孔の全比数面積、及び、強索ガスによる吸着 毎温袋は次のように求める。

し、吸着ガスに査禁を用い、相対圧力0~1.0まで吸 オートソープ 1(湯浅アイオニクス(株)社製)を使用 **着40ポイント及び脱着40ポイントの測定を行い、d** [0169] 測定装置としては、全自動ガス吸着装置:

る。 サンプルの前処理としては、50℃まで10時間の Boerのtープロット街、kelvin式及び B. J. H社により細孔分布を計算し、それぞれ求め

は、トナー自体の劣化を未然に訪ぎ、高品位な画像を得 【0170】以上のように、教団構造を積密に制御した り、トナー抵持体上のトナー層を疎層化し、高斑回転さ せるような過酷な使用条件においても、良好な帯電静性 を指控しプロッチ現象やスリープゴースト現象、更に 母性粒子粉末を欲加した母性トナーを用いることによ ることが可能となる。

[0171] 本発明に係るトナー組成物中の結婚相脂成 する分子最5万以上の高分子量成分からなるものが好ま 分は、THF町符分により劉庇されるGPCの分子由分 **作においた、少中榑2,000~3万の飯段にメインア** - クを右する分子母 5 万米徴の低分子由成分と分子由 1 0万以上の倒破にサブピーク、もしくはショルダーを有

る。この為、回像徹底の低下等の画像大路を生じ易くな る。また、トナーの耐オフセット性も満足なものとなら 急激なものとなるため、耐高温オフセット性や保存性に **現化しているので現像特性は向上するものの、庇着性が** 十分なものでなくなる。また、粉砕法等によりトナーを [0172] 数結準抵服のメインパークの分子曲が20 ない。 咎にメインガークセパーク分十曲が 2, 000米 衛の協合には、上記の如きワックス成分による可塑化が なるため、トナーの母族特徴も不均一なものとなり現像 と、蚊ワックス成分や他のトナー構成材料の分散状態が ピーク、もしくは、ショルダーを形成しない場合、トナ **虹大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易く** 00米間の毎合、又は、分子由10万以上の倒壊にサブ **一の機械的強度が低下する為、トナーが劣化しあくな 幹性も悪化する。一方、ピーク分子量が3万を超える** 政治する協会には生産性の低下を招く。

えている。

[0173] すなわち、破結着樹脂成分のGPCの分子 量分布を上配のように特定することにより、トナーとし **た状められる點幹箱のベランスを取り弱くすることが出**  [0174]また、本発明に係るトナーの結婚樹脂成分 **方位とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわ** ち、分子費1,000以下を示す低分子量成分の面積比 が15%を超えると、トナーの機械的強度が低下し、上 述の如き問題がより閲塔となる。更には、トナー祖特体 は、英質的にTHF不裕分を含まず、THF可符分によ 000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下で あり、且つ、分子由100万以上を示す高分子由成分の 田欖比を0. 5~25%とすることで本穂明の画像形成 やドラム教団へのトナー階編集、国僚形成装置とのヤツ チングにも支障を生じる。一方、分子母100万以上を り割定されるGPCの分子由分布において、分子由1,

となる。特に上述の如きワックス成分を用いた場合、急 じ、低温定着性と耐高温オプセット性のパランスを取 性の悪化を招いたりする。特に低温低温環境下での画像 カプリや高温高温環境下での画像後度低下が顕著なもの となる。逆にTHF不裕分や分子曲100万以上の高分 子量成分が25%を超えて存在すると、低温定着性やト ナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均 **一分散が困難なものとなり、トナーの均一な摩抜帯電が** 得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善 するためにトナー製造時に熟路服務機能稼奪により外的に競 合力を高めても、機械的剪節力による高分子質の切断を ホナ萬分子由成分が0. 5%未隨の協合、他のトナー槙 **成材料の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像** る。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐々 数に可塑化が進行するため、上近の如き問題がより顕著 形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くな ることが困難なものとなる。

粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必須と [0175] これらの傾向は、怖にトナーの粒子径を微 する磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

単量体を用いて得られた重合体を用いることで、低温定 [0176] 更に本発明に係るトナー組成物中の結婚権 が、多官能性塩合開始剤、及び/又は、多官能性不飽和 替性と脂肉塩オフセット性を高度に激成しらり、そのパ ランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更に 【0177】本発明者等は、この理由を下配のように考 て、分子量10万以上の領域に相当する高分子量成分 脂成分は、THF可溶分のGPCの分子量分布におい は保存性等を格段に向上することができる。

た、前配ワックス成分とのマッチングが良好で、可塑化 向上した。また、上記のような構造を有する高分子盘成 成分により可塑化された低容融粘度部分との粘度差を解 きる様になるので分散状態が相乗的に良化し、トナーの もしくは分枝構造を有する前配高分子量成分をトナー組 **成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と** 半容服状態のトナーの導性を維持することができる。ま これにより、低温定着性と耐高温オフセット性が格段に 分を形加することで、トナー製造時に黙答職組練を稱る ことにより周部的に相分離した前配御路成分やワックス 消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することがで 現像枠性が向上する。更に、トナーの機械的強度を増す こともできるので、画像形成装置から受ける外力に対し ても劣化を抑制することが可能となり、歓画像形成装置 された協合でも前述の如き弾性は失われることはない。 [0178] すなわち、THFに可答な殻やかな架橋、 比べ加熱定権時のトナーの溶験粘度を高めることなく とのマッチングも容易となる。

[0179] 本発明において結婚樹脂成分の分子量分布 tG PCにより次の条件で割庇される。

マッチングに支障を生じる。したがって、本発明に係る

カラム:KF801~7(ショウデックス社製)の7 適 **坂間 :GPC-150C (ウォーターズ社製)** [0180] (粧脂のGFCの製衍条件) 福度 :40℃

[0184] 本発明に係るトナー組成物は、実質的にT HF不容分を含まないことが好ましい。 具体的には樹脂 固成物基準で5重量%以下、好ましくは3重量%以下で [0185] 本独明でのTHF不裕分とは、トナー中の **甘脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリ 架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメー** ターとして使うことができる。THF不裕分とは、以下

特別年8-297413

9

:THF

飛賊 : 1.0ml/min.

代料 :破敗0.05~0.6組由%の代料を0.1m

マー成分 (実質的に架橋ポリマー) の重量割合を示し、

**炎、十分版とうしTHFと良く飛ぜ(試料の合一体がな** くなるまで)、更に12時間以上静置する。このときT その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0. 45 ~0. 5 μm、たとえば、マイショリディスクH-25 -5東ソー社製、エキクロディスク25CRゲルマンサ イエンスジャパン社製などが利用できる)を通過させた ものを、GPCの畝料とする。また畝料撥度は、樹脂成 HF中への放置時間が24時間以上となるようにする。 [0181] また、資料は以下のようにして作製する。 [0182] 戦料をTHF中に入れ、数時間放置した 分が上配濃度となるように闕整する。

[0186] 邸む、トナーサンブルの、5~1、0mを

のように測定された値をもって定義する。

し、格集によった抽出された 巨路成分をエスポレートロ た後、100℃で数時間異空乾燥し、THF可溶樹脂成

分盘を容盘する(W2g)。トナー中の磁性体あるいは 顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を (W3g) とす

る。THF不裕分は、下配式から求められる。

[0187]

o. 86R)に入れてソックスレー苗丑略にかけ、符権

秤曲し(Wlg)、円筒植紙(例えば東洋値紙社製N

としてTHF100~200m1を用いて6時間抽出

[0183] 以上の条件で測定し、武林の分子曲算出に あたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した 分子量較正曲線を使用する。

×100  $W_1 - (W_8 + W_2)$  $(W_1 - W_8)$ 

【0188】THF不溶分を5<u>血量</u>%を超えて含有する

THF不溶分(%)=

で混合し、次いで脱路剤する溶液プレンド法、また、押 従来公知の重合法等により高分子量重合体もしくは、低 合体成分存在下で行う場合は、数低分子量宜合体成分を 低分子量成分の存在下では、本発明に所望の十分な高分 子量成分の合成が非常に困難であるだけでなく、不必要 な低分子曲成分が副生成する等の欠点を生じる。逆に高 成物曲が増加し易く、また、モノセーの暫化邸も十分な ものにならない為、結婚樹脂中の未反応モノマーの残留 **量も増える傾向にあり、本発明に係るワックス成分との** [0189] 本発明に好ましく用いられる結婚樹脂を製 低分子量重合体を別々に合成した後にこれらを溶液状態 に溶解し、これを重合し、結培樹脂を得る所聞2段階重 均一な分散,相容の点で問題があり、また、2段階重合 ることが困難で、特に分子盘1,000以下を示す副生 造する方法として、溶液重合法により高分子量重合体と 後、眩疽合体成分を他方の疽合体成分を与えるモノマー 法だと均一な分散性等に利点が多いものの、低分子量量 分子量成分の存在下では低分子量成分の重合度を制御す 出機等により容融混練するドライブレンド法、さらに、 合法等が挙げられる。しかし、ドライブレンド法では、 高分子量成分以上に増量することが出来ないばかりか、 分子母鱼合体の何れか一方の重合体成分を生成させた と、高度に低温定着化を適成することが出来ない。

結婚樹脂の製造方法としては、数溶液プレンド法が最も

る。また、溶液混合時に粘度が上昇し、結婚樹脂構成成 切断を招く。更にこのような結婚樹脂と他のトナー構成 材料とを溶融混練しても、蚊トナー構成材料の分散不良 り少ないとトナーの耐高温オフセット性が不十分なもの [0190] 本発明に係る結婚補脂の低分子量宜合体成 分と高分子量重合体成分の混合重量比は30:70~9 0:10であり、特に容液プレンド法にた製造する場合 には50:50~85:15である。 0まり、鮫恵分子 分の相容性や分散性が悪化したり、結婚補脂の分子類の や偏折を引き起こす。逆に該高分子量成分が上配範囲よ **量成分がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化す** となるばかりか、現像特性の低下を引き起こす。

[0191] 本発明に係る結婚権脂の高分子由成分の合 成方法として本発明に用いることの出来る重合法とし

相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行 と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その箱 [0192] このうち、乳化塩合法は、水にほとんど不 容の単曲体(モノター)を乳化剤で小さい粒子として水 に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生 り、鱼合の行われる相(魚合体と単量体からなる袖相) う方法である。この方法では反応熱の関節が容易であ 果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更 て、乳化血合法や懸濁血合法が挙げられる。

着色型及び街域密御倒不の他の旅行物との組合が容易で **あること等の国由から、トナー用バインダー抽脂の製剤** 段秒が街笛灯子かめめために、 トナーの製油においた、 か治として存むな点がわる。

が不篤になり弱く、気合体を取り出すには掻折などの線 作が必要で、この不使を避けるためには影踏重合が好簡 [0193] しかし、祇加した乳化剤のため生成質合体

**したな、 ポッパーケアクロータ、 ポッパーケアクローク** 砂森100月由第に対して0.05~1局由害が用いり れる。 血合温度は50~95℃が適当であるが、使用す [0194] 慰徳国合においては、水米路城100組由 0~90個曲部)で行うのが良い。使用可能な分散剤と 部分ケン化物、リン製カケシウム等が用いられ、水米浴 様に対するモノケー自律で適当者があるが、一般に水米 る異格点、田色とするポリケーによって適向強択するや 的に対して、モノター100個曲部以下(好ましくは1

[0195] 本発明に用いられる結準樹脂の高分子量成 分け本発明の目的を遊成する為に、以下に例示する様な 多官能構造を有する各官能性宜合開始剤を用いることが 存ました。

ツンー3、トリスー(1ープチルパーオキン)トリアジ ト、2、2ーピスー(4、4ージーtーブチルパーオキ オキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の 1 分子 フイン段、11ンチグパーオギシアリグガーボネート及 1, 1ージーtープチルパーオキシー3, 3, 5ートリ メサガシクロくキギン、1,3ーアメー(1ーンサガバ ジメサケー2、5-ジー(t-ブサルパーオキシ)へキ ソ、2、2 - ジー t - ブサルベーオキシブタン、4、4 ドロテレンタレート、ジーt-ブチルパーオキシアゼレ 内に2つ以上のペーオキサイド基などの血合関始機能を 有する官館基を有する多官館性血合開始剤、及びジアリ ラスーみサンジガーボネート、 1 ーンサガスーメキシャ ひゃしンサルベーオやシインプロパパンタフート舞の1 分子内に、パーオキサイド勘などの血合関始機能を有す 2, 5 - (tープサルバーオキシ) ヘキサン、2, 5 -ージー モーブチルベーゴキシベフリックアシッドーロー **ンサルドステル、ジーt-ブチルパーオキシヘキサハイ** ソンクロヘキシル) プロパン、2、2ーt-ブチルパー **| ナキツムンどロかろ) よつおソ、2、6 | ジメヤラ |** ン、1、1ージー・ニンチルパーオキンンクロヘキサ ート、ジー・ープチルペーオキシトリメチルアジペー [0196] 多官能性重合開始初の具体例としては、

[0191]にれるの内、 卒世しいものは、1, 1ージ - t - ブサルパーオキシー3, 3, 5 - トリメサルンク ロヘキサン、1, 1ージー・・プチルパーオキンンクロ くみサン、ジー・- ブチルスーゴキシヘキサンイドロテ

5 官能基と低合性不飽和基の両方を存する多官能性宜合

レート、及び、以上の化合物のアクリレートをメタクリ

レフタレート、ジーt-ブチルパーオギシアゼレート及 ぴ2,2-ピス-(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシ シクロヘキシル) プロパン、及びt-プチルパーオキシ アリルカーポネートである。 【0198】これらの多官能性低合関始剤は、トナー用 やに、数多官能性血合関始剤の半減期 10時間を得る過 の分解温度よりも低いそれを有する単官能性重合開始剤 に、単官能性重合開始剤と併用することが好適である。 樹脂組成物として要求される種々の性能を満足する為 と併用することでトナーの現像特性が改善される。

ト、セーレチケスーポギツスソンエート韓の在機過酸行 勧、アンピスインブチロニトリル、ジアンアミノアンベ 【0199】 具存色には、ジーt-ブサルパーオキサイ ド、ジクミグスーオギサイド、ベンンイグスーオキサイ ンゼン等のアン、及び、ジアン化合物等が利用出来る。 ド、t-ブチルパーオキシー2-エチルヘキサノエー

い。蚊単官能盘合開始剤は、モノマー100重量部に対 [0200] これらの単官能性価合関始例は、前配多官 が、飲多官能性重合開始剤の開始剤効率を適正に保つ為 には、任意の重合条件下で、重合時間が数多官能性重合 開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好まし **能性組合関始的と回時にモノマー中に添加しても良い** し、0.05~2重由部で用いられる。

合体成分は、本発明の目的を適成する為に、以下に例示 [0201] 本発明に用いられる結婚被脂の高分子歯魟 する様な架橋性モノマーを含有することが好ましい。

ルジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートを キル鐵で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジ クリワート、ポリエテレングリコール#400ジアクリ 【0202】架橋柱モノマーとしては主として2個以上 の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられ、具 **体例としたは、芳酢板ジアニル化合物、例えば、ジアニ** ケヘンガン、シアニテナレタフン碑・アクギン館で結び れたジアクリレート化合物類:例えば、エチレングリコ 1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘ **キサンジギーケジアクリワート、 ネギヘンチアグリコー** メタクリレートに代えたもの;エーテル結合を含むアル **ゴチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリ** コールジアクリレート、テトラエチレングリコールジア ト、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上 (2) ー2, 2ーピス (4-ヒドロキシフェニル) プロ 2ーピス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンジアクリ フート、 より Hチフングリューグ #600ジアクリフー の;芳香族基及びエーテル結合を含む鏡で結ばれたジア **ールジアクリレート、1, 3ープチレングリコールジア** クリレート、1, 4ープタンジオールジアクリレート、 ペンジアクリワート、ポリギキシHチワン(4)-2, の化合物のアクリレートなメタクリレートに代えたも クリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン

レートに代えたもの;更には、ポリエステル型ジアクリ 粟) が挙げられる。多官能の架楯剤としては、ペンタエ リスリトールアクリレート、トリメチロールエタントリ アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレー ト、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テト ラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステ ルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメ レート化合物類、例えば、商品名MANDA(日本化 タアクリレートに代えたもの;トリアリルシアヌレー ト、トリアリルトリメリテート;毎が挙げられる。

[0203] いれちの鉄橀杆モノャーは、他のモノャー 成分100重量%に対して、1重量%以下の範囲で用い ることにより、低温定着性と耐オフセット性を良好に満 足するばかりか、トナーの保存性も向上する。

径を微粒子化した場合でも各環境下における現像剤の現 【0204】これらの架橋性モノターのうち好適に用い ルペンゼン)、芳香族甚及びエーテル結合を含む儺で結 %の範囲で使用するのが良い。これにより、トナーの粒 像特性が安定し、耐久性も向上する。また、本発明に係 られるものとして、芳智族ジビニル化合物(咎にジアニ ばれたジアクリレート化合物類が挙げられ、他のモノマ 一成分100国由%に対して0.001~0.05国由 るワックス成分と良好なマッチングを示す。

これまで以上に強く均一に剪断力を享受することが出来 るので相乗的に分散性が良化され現像性の安定化が実現 【0205】本発明に係るトナー組成物の結婚樹脂の高 されることはもちろん、本発明に係るワックス成分と良 は、カルボン酸無水基のうち、少なくとも1種を有する モノマーユニットを含有させ、現像剤製造時の熟溶融混 い。特に低溶融粘度の結着樹脂を用いた場合には、架橋 反応による増粘効果により、現像剤を構成する各成分が 分子側成分は、カルポキシル基、カルポン酸塩基、又 棟工程を経ることによって架橋反応を促進させても良

が好ましい。具体的には、本発明に係る結婚樹脂を構成 する高分子側成分の酸価が0.5~30となるように觸 [0206]架橋反応により所定の効果を発現させる為 シル基等を現像特性を損なわない範囲で含有させること には、一定量以上の架橋結合を形成し得る上記カルボキ

好なマッチングを示す。

[0207] 本発明の架橋結合を形成し得る極性甚を有 する重合体成分としては、カルボキシル基、カルボン酸 無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも1種以上を含 有する狙合体が最も良好な反応性を示す。ピニル系狙合 クロトン酸などのアクリル酸及びそのαー或いはB 体合成用のカルボキシル基含有モノマーとしては、例え **IVハギル駝当存、レトル髎、トワイン髎、ツトシコン** 数などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル酸導 **体又は無水ッレイン酸などがあり、このようなモノャー** は、アクリル酸、メタクリル酸、aiエチルアクリル

ことにより所望の重合体を作ることができる。この中で も、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用 を単独、敷いは既合して、他のモノマーと共宜合させる いることが好ましい。

**特関48-297413** 

(62)

テニルアジピン酸モノブタルなどのようなアルケニルジ 基を含有するモノャーとしては、例えば、マレイン酸モ **ケレイン酸モノフェニル、ファル酸モノメチル、ファル** コルなどのようなα,β-不飽怕ジカルボン製のモノエ テル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノブチ [0208] 本独明で用いることのできるカルボキシル ノメサル、ヤレイン酸モノエチル、ヤワイン酸モノブチ 敷モノエチル、フセル酸モノブチル、ファル酸モノフェ ステル類:n ープテニルコハク酸モノプチル、n ーオク ゲニルコハク酸モノメサル、n -ブテニルヤロン酸モノ エチル、n ードデセニルグルタル数モノメチル、n ーブ カルボン酸のモノエステル類;フタル酸モノメチルエス ルエステルなどのような芳香族ジカルボン酸のモノエス ル、ヤワイン酸モノオクサル、セワイン酸モノアリル、 アケ粒:などが物げられる。

は、結婚樹脂の高分子側を構成している全モノマーに対 し1~30重量%、好ましくは3~20重量%添加すれ 【0209】以上のようなカルポキシル基合有モノマー

[0210] 上記のようなジカルボン数のモノエステル 米の影踏液に対した、路路段の高い酸モノターの形か使 用するのは適切でなく、裕解度の低いエステルの形で用 モノマーが踏択される理由としては、奴懸濁重合では水 いるのが好来しいからかある。

ボン酸基或いはカルボン酸エステル部位を極性官能基に ても、カルポキシル基が無水化、すなわち閉環された状 [0211] 本発明において、上配のような方法で得ら れた共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル る。即ち、アルカリのカチオン成分と反応させて、カル 変化させることが好ましい。結婚樹脂の高分子側成分に 含金属化合物と反応するカルボキシル基が含有されてい 節位はアルカリ処理を行い、ケン化させることもでき 臨にあると、架橋反応の効率が低下するからである。

【0212】このアルカリ処理は、パインダー樹脂製造 後、重合時に使用した溶媒中に水溶液として投入し、撹 弁しながら行なえばよい。本発明に用いることのできる ンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ピリジウム塩 アルカリとしては、Na, K, Ca, Li, Mg, Ba Zn, Ag, Pb, Niなどの選移金属の水酸化物;ア などの4級アンモーウム塩の水酸化物などがあり、粋に などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物 中来しい包ォロト、NaOHやKOHが掛げのれる。

[0213] 本発明において上配ケン化反応は、共宜合 体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位の全て に渡って行われる必要はなく、部分的にケン化反応が適 行し、極性官能基に変わっていればよい。

十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少な は、スインダー独脂中の協権権の鑑賞、分数方法、権政 が、パインダー推問の製価の0.02~6倍当曲やむた ばよい。0.02倍当量より少ない場合はケン化反応が くなり、結果として彼の架構反応が不十分となる。逆に 5 倍当量を超える場合は、カルポン酸エステル部位など の官能勘に対し、エステルの拡水分解、ケン化反応によ [0214] また、ケン化反応に用いるアルカリの曲 モノマーの種類などにより一般に決定し描いのである る塩の生成などによって官能基に悪影響を及ぼす。

**心理を施した時は、処理後の残存カチオンイオン凝度が** 5~1000ppmの間に含まれ、アルカリの歯を規定 **【0215】 쵠、製価の0.02~5倍当由のアルカリ** するのに好ましく用いることができる。

[0216] 本発明に保るトナーには、数トナー製造時 4の個質なないのでをながしても良く、 年に気化性や昇雄 における柑脂組成物の高分子微間の架備を促進する為に 供に富む有機金属化合物を配位子や対イオンとして合有 するものが優れた結果を与える。

アミン、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル製、ジ 有機化合物のうちで上記のような性質を有するものとし ては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチル tort-ブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその 段単体、例えば、アセチルアセトン、 プロピオンアセト 【0217】 会職イギンが開拓中や粒イギンや形成する ンなどのB-ジケトン数、例えば、酢酸塩やプロピオン 数などの気分子ガイボン製油などがある。

限に抑え、血合関始剤の残渣の影響を極力抑えるという 【0218】一方、本発明に係る結婚樹脂の低分子歯成 反応滋度を選めることで、低分子曲位合体を得ることが 動の益を利用して、また、血合関始剤血や反応温度を調 数することで低分子歯位合体を協和な条件で容易に得る ことができ、本発明で用いる樹脂組成物中の低分子量体 を得るには好ましい。 特に、 重合開始剤の使用量を最小 分の合成方掛としては、公知の方法を用いることができ 5. しかしながら、鬼状血合法では、高温で血合させて その点、啓波血合法では、路域によるラジカルの通数移 たきるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。 関妹で、加圧条件下での溶液価合法も有効である。

分子側成分を得る為のモノマー及び、敵低分子側成分を **得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられ** [0219] 本発明のトナーに用いられる結婚相間の高

[0220] 倒えばスチレン、oーメサルスチレン、H しメぞたスタレン、ローメチグスチレン、ローメトキン レン、ローローオクチルスチレン、ローローノニルスチ pーtortーグサルスサレン、p-n-ヘキンルスサ ソ、3, 4ージクロルスサレン、ローエチルスチレン、 スチレン、ローンエニルスチレン、ロークロルスチレ 2, 4ージメサルスサンン、ローローブサルスサンン、

エーテル類:ピニルメチルケトン、ピニパヘキシルケト 化アコル、塩化アコリデン、単化アコル、離化アコルな 盤:Nーアリケアローケ、Nーアリケゼケスンーケ、N ル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリ レン、pーnーデンルスチレン、pーnードデンルスチ フン、毎0メチァン及びその殻道存・Hチァン、少ロガ **レチァン、インプチァンながのエチァンド館約**中 ノオフレイン数:ブタジエン等の不包名ボリエン数:塩 どのくロゲン化アニケ数:酢酸アニケ、プロピオン酸ア **ゴル、ペンプエ製アニルなどのアニケエスデル数:メタ** クリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プ ロピル、メタクリル酸nーブチル、メタクリル酸インブ チル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシ サルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル などのローメチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類; アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリ クリル製Hステル粒:アーハメチルHーデル、アールH サルコーテル、ピニルインブチルユーテルなどのピニル ル、メタクリル製— 2 — H F M < キシル、メタクリル製 アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アク りル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのア **- ビニルインドール、N - ビニルピロリドンなどのN -**ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジッ **グチル、アクリル酸インプチル、アクリル酸プロピル、 小熨もしくはメタクリル敷釈禅体;のどにか送モノヤー** ン、メチガインプロペニグケトンなどのどニグケトン ピニル化合物:ピニルナフタリン類;アクリロニトリ が単独もしくは20以上が用いられる。

とが好ましい。特に、パインダー製造時に骸低分子鱼ワ 後、低分子量重合体溶液と混合する方法が好ましい。 予 ことで、ミクロ領域での相分離が极和され、高分子虫成 [0221] これらの結婚権脂成分は、トナーの製造に 祭し、予め甘能ワックス成分を既合,分散させておくこ め低分子曲ワックス成分と高分子曲成分を混合しておく 分を再凝集させず、低分子量成分との良好な分散状態が ックス成分と高分子量重合体とを溶剤に予備溶解した

**国量%以下であることが好ましく、高分子重合体成分と** 撹拌時の樹脂の変質防止、操作性等を考慮し、5~70 F、低分子重合体溶液は5~10重量%以下であること [0222] 係る風合体溶液の固体濃度は、分散効率、 低分子曲ワックス成分の予備容液は5~60重量%以

【0223】 高分子塩合体成分と低分子曲ワックス成分 を溶解又は分散させる方法は、撹拌混合により行われ、 回分式でも連続式でも蓋し支えない。 【0224】ついで、低分子低合体溶液を混合する方法 は、蚊子伽溶液の固形分量に対して、蚊低分子組合体溶 夜を10~1000 塩量部添加し撹拌混合を行うことで

あり、回分式でも連続式でもさしつかえない。

ノール、iso-ブロピルアルコール、n-ブチルアル 【0225】本発明に係る樹脂組成物の溶液混合時に用 サンローク、ングスントナンキ1中、ングスントナンキ 2年、ソルベントナフサ3年、ツクロヘキサン、エチル **よかおン、ンぞくシン100、ンぞくシン150、ホギ** ラルスピリット毎の段化水紫系溶剤、メタノール、エタ ゴール、secープチルアルゴール、isoープチルア **ハローガ、アッカアハローガ、シクロヘギギノーグ锋の** アクコーク朱쫆筥、アセトン、メチルHチグケトン、メ **チヴィングチガケトン、ツクロヘギギノン猪のケトン桜** 容剤、酢酸エチル、n-酢酸プチル、セロソルプアセテ **一ト毎のエステル系容剤、メチルセロソルブ、エチルセ** ロンガン、プチガヤロンガブ、メサルカガドトーガ毎の ケトン系、エステル系の溶剤が好ましい。また、これら エーテル系溶剤等が挙げられる。これらの中で芳香族、 こめ有機路割としては、例えばペンポン、トクオーグ、 を混合して用いても差し支えない。

インの中間点の様と示控幣曲線との交点とした。

行し、分子切断によるオリゴマー生成にとどまらず、モ 溶剤溶液を加熱後、常圧下で有機溶剤の10~80重量 招き、電子写真用トナーパインダーとして不適当なもの 裕剤中の重合体に不必要な剪断力がかかったり、各構成 ノマー生成による製品樹脂内への残存モノマーの混入を [0226] 有機溶剤を除去する方法は、宜合体の有機 %を除去した後、咸圧下で、喪存溶剤を除去するのが良 い。この時、有機溶剤溶液は、用いた有機溶剤の沸点以 上、200℃以下に保持する必要がある。有機容剤の沸 点を下回ると答剤留去時の効率が悪いだけでなく、有機 **虽合体の再分散が促造され、ミクロな状態での相分離を** 起こす。また、200℃を超えると重合体の解重合が適

問題を生じるだけでなく、パインダー樹脂自身の保存性 0.2重量%以上になると前述の如き可塑化に起因する 0. 2 重量%未満に制御される。該揮発成分の残存量が [0227] 結着樹脂成分にワックス成分を予め混合。 分散させておく場合、散結着樹脂成分中の揮発成分は、

までもなく、低分子曲重合体と高分子量重合体の相容性 【0228】以上の製造方法によって得られた敵トナー 用樹脂組成物は、低分子盘ワックス成分の分散性は言う に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされ

の<u> 国するガラス転移温度(Tg)は50~70</u>℃になる ように調整される。Tgが50℃より低いと高温雰囲気 下での現像剤の劣化や加熱定着時でのオフセットの原因 となる。また、70℃を超えると定着性全般に悪影響を [0229] 本発明に係るトナーに含まれる樹脂組成物

[0230] 本発明において樹脂のTgは示差熱分析測 応装置(DSC徴定装置), DSC-7(パーキンエク

特闘平8-297413

(64)

mgを構密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リ ファレンスとして空のアルミパンを用い、初定協政範囲 30℃~200℃の間で、昇磁磁度10℃/分が粘固体 園下で側定を行う。この昇塩過程で、温度40~100 [0231] 慰促實益は5~20mg、卒ましくは10 る。いのとおの段骸パークが出る哲と丑た欲のヘースツ Cの簡曲におけるメインアークの吸能アークが命られ

I. 62015), C. I. ペーシック ブルー 24 (C. I. 52030), C. I. ペーシック ブルー 25 (C. 1. 52025)、C. 1. ペーシック ブ ルー 26 (C. 1. 44025)、C. I. ペーシッ ク グリーン 1 (C. 1. 42040)、C. 1. ペ グステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、投食 C. I. ソルベント ブラック 3 (C. I. 2615 1. モードラント ブラック 11, C. 1. ピグメン (C. 1. 42555)、C. 1. ペーシック パイオ レット10 (C. 1. 45170)、C. 1. ペーシッ 40)、C. I. ペーシック ブルー 7 (C. 1. 4 は、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタン [0232] 本発明のトナーにおいては帯電安定性、現 [0233] 正荷電制御剤の具体例としては、一般に二 5)、C. 1. ペーシック ブルーち (C. 1. 421 グロシン、段群数2~16のアルキルಷを合むアジン系 繁料(特公昭42-1627号公報)、塩基性繁料(例 42535)、C. I. ペーシック ベイオレット 3 1. ~->>> Th- 1 (C. 1. 42025). えばC. I. ペーシック イエロー 2 (C. I. 41 1. ペーシック レッド 1 (C. 1. 45160)、 0)、くンザイエローG (C. 1. 11680)、C. 像性向上の為、梅島制御剤を添加することが好ましい。 0)、C. I. ペーシックパイオレット 1 (C. I. ク パイオレット 14 (C. I. 42510)、C. C. 1. ペーシック ブルー 3 (C. 1. 5100 ーシック グリーン 4 (C. 1. 42000) など、 C. I. ペーシック レッド 9 (C. I. 4250 いれらの塩基性染料のレーキ値料(レーキ化剤として 2595), C. I. ~- 527 7N- 9 (C. 000)、C. I. ペーシック イエロー 3、C. 中駿、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)

る縮合来ポリマー等のポリアミド樹脂等が挙げられ、好 ましくはニグロシン、四級アンモニウム塩、トリフェニ ウメタン系含値報化合物、ポリアミド等が好ましく用い シルアンモニウムクロライド、デシルートリメチルアン ミノ基を含有するピニル系ポリマー、アミノ甚を含有す モニウムクロライドなどの四級アンモニウム協政いはア

[0234] または、例えばペンソルメチルーヘキサゲ

ト プラック 1等が挙げられる。

特関平8-297413

式中、Mit配位中心会属を扱わし、配位数8のCr,Co,Ni,Mn,

99

[0236] また、食物質制御剤の具体倒としては、物 33338号に記載されているニトロアミン酸及びその -42752号、柳公昭58-41508号、柳公昭5 公昭41-20153号、閏42-27596号、閏4 いるモノアンな料の金属館体、さらには特開昭50-1 祖政いはC. 1. 14646などの発植料、幹公昭55 8-1384号、特公昭59-1385号などに配載さ れたいるナリチケ優、ナントエ優、ダイガルボン限の2 一般氏 [1] 4-6397号、図45-26478号など記載されて

[0236] [化1] ATN - N AL KB VIN N-VL

れる塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪放アンモニウムも示 抜、ナフチル苔などがあげられ、微熱苔を有してもよい。この場 アニリド茲及び歧景数1~18のアルキル苺、アルコキシ菇など ልቴኤ. X, X', Y, Y' は-0-, -C0-, -NH-, -Mn, Pの移がおげられる。Arはアリール構であり、フェニル NR- (Rは政済数1~4のアルキル港)である。K<sup>G</sup> は水溝、 合の環境基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、 式中Mは配位中心金属を改わし、配位数6のCF,Co,Ni,

[0238]

[0237] [42] Ξ

[(3)

n, Al, Co, Cr, Fe等の金属館体、スルホン化 で安わされるアン系金属錯体や一般式 [11] で安わさ した飼フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入 したステレンオリゴャー、塩紫化パラフィン等を挙げる ことができる。特に分散性の面などから、一般式[1]

( Rは、水素原子、C, ~C,1のアルキル又は (アンキル基体の個数基を有して ( Xは、水菜原子、ハロゲン原子、ニトロ基 ) Feaunations, Alt. 🔘 ķυ

アルケニル基 )を扱わす。Y<sup>®</sup>は水茶、ナトリウム、カリウム、アンモ ニウム、脂肪族アンモニウム等が挙げられる。 2 は~0-取いは

-C-0-c55.

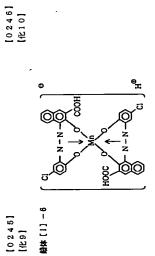
[44] [0239] 以下に数アン系金属館体 [1]、及び、塩 基性有機酸金属錯体 [11]の具体例を示す。 [0240]

44年[1] -2 [0241] [422]

[0242] [Æ6]

**⊕**H

NH.



[0252] [化16] 蜡体 [11] —6

H.N.(C.H.)

[0263] [化17] 44 [11] -7

[0254] [化18] 網体[11] -8

[0255] [化19] 蜡体[II] -9

[0256] [(220]

-10  $\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}$ 

特開平8-297413

6

[0257]にれるの金威縮存は、単独かも敷いは2種 以上組み合わせて用いることが可能である。 【0258】上記金属館体を荷電制御剤として用いる場 台、添加量は上述した様に良好な摩擦帯電性を保持しつ つ、上配荷電制御剤による現像スリーブ数面の汚染によ る現像力の低下及び環境安定性の低下といった弊害を最 小限に哲えるために結婚推開100重由部に対して、

0. 1~5.塩量部の液加量が好ましい。

[0259]また、本発明の磁性トナーには、帯電安定 性、現像性、流動性、耐久性向上のため、無機微粉体ま たは疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例 えば、シリカ微粉末あるいは、酸化チタン微粉末を単独 あるいは併用して用いることが好ましい。 [0260] 本発明に用いられるシリガ微粉体はケイ繋 ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる 乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及 び木ガラス等から製造されるいわゆる閻式シリカの両方 が使用可能であるが、教面及び内部にあるシラノール基 [0261] さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水 は、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ **報化合物などで化学的に処理することによって付与され** る。好ましい方法としては、ケイ群ハロゲン化合物の禁 気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカ ップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリン グ剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケ が少なく、製造機道のない乾式シリカの方が好ましい。 化処理されているものが好ましい。 疎水化処理するに **イ 栞化合物で処理する方法が挙げられる。** 

ルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニ **オジケロケツレン、 ヘンジケジメヤアケロケツレン、 ブ** オルガノシリルアクリレート、ピニルジメチルアセトキ シンラン、ジメチルHトキシシラン、ジメチルジメトキ キシション、ジメチルジクロルション、メチルトリクロ シシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチル ジシロキサン、1, 3ージピニルテトラメチルジシロキ [0262] 疎水化処理に使用されるシテンカップリン グ勉としては、例えばヘキサメチルジショザン、トリメ **チルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエト** ロムメサルジメチルクロルシラン、ロークロルエチルト クロルメサルジメチルクロルシラン、トリオルガノシラ ンメルカプタン、トリメチルシリたメルカプタン、トリ リクロルシラン、B-クロルエチルトリクロルシラン、

**サン、1,3ージフェールゲトウメチルジツロキキンが** 掛げられる。

チストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコ **チグスチワン疫科シリコーンオイグ、クログレメニグツ** [0263] 有機ケイ繋化合物としては、シリコーンオ は、25℃における粘度がおよそ30~1,000セン **ーンゼイル、メヤガショリケシリコーンギイグ、ローメ** リローンメイグ、レン整政性シリローンメイグ争が好ま **ムケが物げのれる。 好せつこシリコーンおイグとつト** 

ンオイルとをヘンシェルミキサー毎の組合機を用いて固 オイルを噴射する方法によっても良い。 あるいは適当な 後、ペースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して [0264] シリコーンオイル処理の方法は例えばシラ ンカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコー **嵌漑合しても良いし、ペースとなるシリカヘシリョーン** 容割にシリコーンオイルを容解わるいは分散せしめた 作数しても良い。

[0265] さらに本発明に用いられるシリカ微粉体の で処理し、次いでヘキサメテルジンラザンで処理し、次 いでシリコーンオイルで処理することにより閲製する方 **陳水化処理の好ましい系体は、ジメチルジクロロシラン** 法が挙げられる。

【0261】上記シリカ微粉体における磔水化処理、更 には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したものも本 **ランカップリング剤で処理し、後にオイル処理すること** [0266] 上記のようにシリカ微粉体を2種以上のシ 発明において使用可能であり、シリカ系同様に好まし が疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

【0269】例之ば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性 **滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂徴粒子や無機微粒子で** [0268] 本発明中の磁性トナーには、必要に応じて シリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

る国合性単曲体としては、スチレン・ローメチルスチレ トキシスチレン・ローエチルスチレン簪のスチレン桜角 ン・日ーメサアスチレン・ローメサガスチレン・ローメ 03~1.0ヵmのものが好ましく、その植脂を構成す [0270] 樹脂徴粒子としては、その平均粒値が0. 田体、アクリル酸・メタクリル穀棒のメタクリル穀類 酸アルミニウムを所定量加え、p.Hを6~8の範囲に関 数して、水酸化アルミニウムとして、磁性酸化鉄粒子の

**教面処理を行った以外は、同様にして磁性酸化鉄粒子** 

(22)

特関平8-297413

アクリル数3-クロルエチル・アクリル酸フェール毎の エサルヘキシル・メタクリル酸ステアリル・メタクリル ンチケ・アクリケ製イングチル・アクリケ製 nープロピ ル・アクリル殿n -オクサル・アクリル殿ド炉シル・ア アクリル酸エステル粒、メタクリル酸メチル・メタクリ **小殿エチル・メタクリル殿nープロピル・メタクリル殿** nープチル・メタクリル酸インプチル・メタクリル酸n - オクチル・メタクリル酸ドゲンル・メタクリル酸2ー 殿フォール・メタクリル殿ジメサルアミノエチル・メタ クリル殴ジエチルアミノエチル棒のメタクリル酸エステ アクリル製メチル・アクリル製エチル・アクリル製n-クリル酸2-エチルヘギシル・アクリル酸ステアリル・ 小餃その色のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・ アクリルアミド毎の坩曲体が指げられる。

の彼魁帯電系において、ドラム融雑に多大な効果をもた **女権自殺国としたローシ、グランをるいは、グレード等** ソープフリー気合等が使用可能であるが、より好ましく 【0271】 重合方法としては、驍踏重合、乳化重合、 は、ソープフリー無合によって得られる粒子が良い。 [0272] 特に、上配特徴を有する樹脂徴粒子は、 らずことが値認されている。

式取化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中 【0273】無機微粒子としては、例えばテフロン、ス モン、殴化スズ等の導動性付与剤、また逆極性の白色徴 位子及び馬色微粒子を現像性向上剤として少量用いるこ アナリン製用名、ポリ毎代アーリアンの名き革色、中た **或いは倒えばカーボングラック、酸化Ⅲ鉛、酸化アンチ** 中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。 吹いは倒え でも特に疎水性のものが好ましい。 ケーキング防止剤、 わおり毎代ドーリゲンが年ましい。 長いは竪化セリウ 4、 政化ケイ盤、 チタン酸ストロンチウム等の伊昭剤 こちてきる。

[0274] 磁性トナーと配合される無機微粉体または 0. 1~5 紅虫部(卒ましくは、0. 1~3 紅虫部)使 安水和無磁液的存は、路位トナー100回由部に対して 用するのが良い。

**歌可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染** エクストルーダーの如き黙閊複機を用いて容融、塩和及 が被肉して抽脂類を互いに柏筋壮しめた中に樹粒又は物 料を分散又は溶解せしめ、発却固化後粉砕及び厳密な分 数をおこなって本発明に係るところのトナーを得ること - 一か伝虹上のにに発在を及びアークは、 岩アークボの 以、他偏袒自然、その色の液泊を存みポールミルの哲さ [0275] 本発明に係る静電荷像を現像するためのト 国合機により充分組合してから加熱ロール、 ローダー、

【0276】また、本発明に係るトナーを得るための他 の方法として、血合法によってトナーを製造することが 可能である。この慰剤血合法トナーは血合性単由体及び 本発明の磁性酸化酸、低合開始剤(更に必要に応じて線

種類、荷包制御剤及びその他の歌加剤)を均一に溶解ま たは分散せつめて単曲体組成物とした後、この単曲体組 成物あるいは、この単曲体組成物をあらかじめ 重合した ものを分散安定剤を含有する連続相(例えば水)中に適 当な攪弁機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、 所望の粒径を有するトナー粒子としたものである。

[英権例] 以下、具体的契権例によって本発明を説明す **るが、本発明はなんらこれらに限定されるものではな** [0277]

ること以外は、磁性酸化鉄粒子 (a) の製造と间様にし,

磁性酸化鉄粒子(a)の第一段階の反応時に任意の量の ケイ酸ソーダを投入し、p.貝を8~10の範囲に調整す

[0286] 磁性酸化铁粒子(h),

(e) ~ (g) を得た

(1) の政治

造例] 本発明の画像形成方法に用いるトナーに添加され [10278] [磁性粒子粉末の製造例、並びに、比較製 る磁性粒子粉末の製造例、並びに、比較製造例を述べ

## 【0279】磁性酸化鉄粒子 (a) の製造

確設第一鉄溶液中に、Fo<sup>2+</sup>に対して0.95当曲の水 酸化ナトリウム水溶液を配合した後、Fe(OH)2を 含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

Cにおいて空気を通気してpH6~7. 5の条件下で製 化反応をすることにより、ケイ粜元粜を含有する磁性酸 [0280] その後、ケイ酸ソーダを鉄元霖に対してケ 欠いでFe (OH) 2を含む第一鉄塩水溶液に温度90 イ琳元琳換算で、1.0 血量%となるように添加した。 欠鉄粒子を生成した。

数化ナトリウム水溶液を残存FB2+に対して1. 05当 11. 5の条件下で酸化反応してケイ群元繋を含有した 紫元紫浅算) 0. 1 重量%のケイ酸ソーダを溶解した水 **虽添加し、さらに塩度90℃で加熱しながら、pH8~** 【0281】 かのにいの影響液に(祭儿群に対したケイ 磁性酸化鉄粒子を生成させた。

平滑にし、要1に示すような特性を有する磁性酸化鉄粒 [0282] 生成した磁性酸化鉄粒子を常法により植過 子を一次粒子にするとともに、磁性酸化鉄粒子の装面を **枚粒子は、磁集して磁集体を形成しているので、ミック** スターラーを使用して鞍壕集体を解砕して磁柱酸化鉄粒 子 (a) を得た。磁性酸化鉄粒子の平均粒径は0.21 した後、死者、気盛した。毎のれた母性酸化鉄粒子の-ロ田でむった。

[0283] 磁性酸化鉄粒子(b), (c) <u>の製造</u>

ケイ酸ソーダの液加量を変える以外は、磁性酸化鉄粒子 (a) の製造と回接にして、撥在製化鉄粒子(P)と (c) を得た。

## [0284] 磁性酸化鉄粒子 (4) の製造

の磁集体をパンミルを使用した一枚粒子に解砕した路性 奴碌性酸化鉄粒子(c)と比較して、平治度が低く、B 磁性酸化鉄粒子(c)と同様にして得た磁性酸化鉄粒子 数化鉄粒子(d)を得た。鞍磁性酸化鉄粒子(d)は、 **ET比数面積の値は大きむった。** 

数性酸化鉄粒子(c)の核過工組前にスラリー液中に硝 [0285] 磁性酸化鉄粒子 (e) ~ (g) の製造

を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の格期に ることにより、ケイ漿元繋を含有した磁性酸化鉄粒子を 生成した。さらに、この慰闍液に当切のアルカリ鱼(ケ イ酸ソーダのナトリウム成分及び木酸化アルカリのナト リウム成分)に対し、1. 1当量となるように確酸第一 鉄水溶液を加えた後、溶液のpHを8に維持して、空気 pHを弱アルカリ側になるように調整し、磁性酸化鉄粒 子を得た。

[0290] 生成した磁性酸化鉄粒子を常法により、洗 浄、ロ通、乾燥し、次いで凝集している磁性酸化鉄粒子 をパンターミルにより解砕処理し、磁性酸化鉄粒子 (1) を得た。

8 重量%をミックスマーラーによって混合し、磁性酸化 に、BET比較面積400m<sup>2</sup>/gのシリカ微粉体の BET比較面積6.8m<sup>2</sup>/gの球状磁性酸化鉄粒子 [0291] 磁性酸化鉄粒子 (m) の製造 飲粒子(m)を得た。

を変えることにより、磁性酸化鉄粒子(j)と(k)を

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元繋に対しケイ紫元衆の含有 後、鉄イオンに対して1.0~1.1当由の水製化アル

[0288] 磁性酸化鉄粒子(1)の製造

**ーダを投入し、更に、投入する水酸化ナトリウム水溶液** をFe2+に対し1,00当盘を超える様に添加し、pH

磁性酸化鉄粒子(a)の第一段略に所定の曲のケイ酸ソ

[0287] 磁性酸化鉄粒子 (j), (k)の製造

て磁性酸化鉄粒子(h)と(i)を得た。

れた磁性酸化鉄粒子(a)~(m)の量する諸特性を数 [0292] なお、上記製造例並びに比較製造例で得ら 1 にまとめる。

ら、温度85℃において空気を通気して、酸化反応をす

[0289] 次いで、水溶液のpHを9に維持しなが

路液の生成を行った。

カリ水溶液を混合し、Fe(OH)2を含む第一鉄塩水 率が、1、8%となるようにケイ酸ソーダを添加した

[衆1]

[0297] この時の主要製造条件と得られた磁性粒子

[0296] 磁性酸化鉄粒子 (b) ~ (m) の数面被硬 磁性酸化鉄粒子(b)~(m)、反応性を有する装面改 質剤の種類、及び、添加量、更に、処理装置の種類、及 び、条件を種々変化させ、本発明の磁性粒子粉末(B)

~ (M) を得た。

粉末の賭枠性を投2に示す。 [0298] [校2]

特開平8-297413

(74)

1.10	琳	2.0	T.A	1.1×10⁻⁵	-	-	L '6	J. 04	19.0	I 'O	08.0.	6Z .0	(m)
1. 20	草	10.5	12.5	2.5×10°	-	-	23. O	6).49	0.24	8.0	1. 80	IZ .0	(1)
71.1	身	£ .6 ,	11.3	2.2×10*	-	-	20. 4	09.0	8Z .O	6.0	2. 40	0Z .0	(স)
75.0	. <b>₩</b>	3.6	3.2	•01×6 '9		-	8.8	1° 09	18.0	27	SZ .0	0.21	(i)
T' 03	斉	2.7	8.7	1.5×10*	-	-	8 71	18.0	0.31	1.3	78.0	0. 25	(1)
1.12	斉	6.8	8.8	1.9×10*	-	-	6 '81	čΤ.0	62 '0	I.2	1. 68	12.0	(P)
86 0	***	6 ·S	67	1.2×10°	0.32	J. 52	9 '01	1.12	ZS .0	2.4	08.0	0.21	(8)
78.0	₩	S8	S. 2	1.3×10°	7.8	9070	8.3	11.11	69.0	2,4	08.0	12.0	(1)
68.0	₩	5.3	9°0	1'1×102	J. 40	9270	1.8	1, 10	09.0	2.4	08.0	12.0	(8)
₱6.0	琳	₱ '9	4.3	1.2×10²	-	-	6°6	68.0	59.0	3.5	84.0	05.0	(P)
<b>99.0</b>	蹳	3.9	3.7	9.2×10°	-	-	7 .8	J* 00	<b>29</b> .0	3.5	81.0	05.00	(၁)
T' 02	联	£.7	S.T	1.5×10*	-	-	971	1. 12	11.0	1.2	1. 82	61.0	(٩)
26 '0	丑	5.3	87	£01×1'I	-	-	10.0	J. 10	0.53	8 °ī	1° 06	12.0	(B)
量代本	等替规型 08數据 0x<2Ptx3 融育	1941 東南泰州 (金/山)	(四字刊 (四字刊	新客乃田全 (s/in)	西表現 注 IA\si (29X)	秦元;47 率审含 (X)	(叫/g) 茶型線 BBI床	<b>海密度</b> (E/cm)	カ京平	面表像 34.12\of (291)	秦元秦)14 卑育倉 (X)	共力を対理 は平0千分 (111) 登立	干垃圾小堆油的

**独性酸化铁粒子** o 精特性

[0294] [磁性酸化缺粒子の数面被覆処理の実施 磁性酸化铁粒子 (n)の表面披積処理の実施例

ст3) であり、処理前の磁性酸化像粒子(в)の量する値とほぼ同等であった。また、磁気特性にも変化は見られなかった。 [0295] 得られた磁性粒子粉末 (A) のBET比袋 面積は9.8 (m<sup>2</sup>/g)、路密度は、1.15 (g/

> ミックスマーラーに投入し、50~60℃の温度範囲で 磁性酸化鉄粒子 (a) 100 血量部とシリル化剤として ゲシたトリメトキシシラン 0.3面由部をシングンン・ 4 5分間作動することにより、蚊磁性酸化鉄粒子(a)

の粒子数面を散シリル化剤で被覆処理を施し、本発明の 磁性粒子粉末(A)を得た。

掛砂料份	が理像の	# 3	₹ <b>期</b> # 0	0 面 夷 千 雄	除實券正	国表るを育る豊本司	2-10-01/42-0102		
第密度 (E/cm)	BET 比表面籍 (m/g)	即每	第 監 (プ)	<b>留</b>	量 <b>山</b> 添 (海昼魚)	題 題	(本年野政)	未份干价封部	
1.13	6.6	SÞ	09~09	-F-PX445-Y47VV	6.0	(45464414940) MATHAN	(g)	(¥)	
1.15	14.3	45	09~09	-F-FX445. V+TVV	6.0	(KEKEHITHIAED)BEDIANK	(Q)	(8)	
1, 03	S .8	42	09~09	-6-61443 - 44444	0.3	MATERIAL (PORTION HOUSE)	(9)	(3)	Ī
68.0	7.6	42	20~09	-6-P16+5-44tv4	8.0	(४८५६भग्रावस्य)स्यानस्य	(P)	9	
I. 08	0.6	42	09~09	-6-51663.4474	0.3	(4646+17619GD)#FD1964	(e)	, (I-B)	
1.10	9.3	<b>S</b> Þ	09~09	-6-51643 . 14714	80.0	(KSKEHYBINGE)BEHNBK	(a)	(E-S)	#
1. 20	9.0	` 5⊅	09~09	-4-4445-44444	2.0	**************************************	(e)	(E-3)	莱
1.15	6.8	42	09~09	-4-8x445.44744	6.0	194(LM(97778191145577)	(e)	(B-4)	
J: 09	5.2	57	30	-6-51645-14776	0.3	PAPELLARI (AFB) PAPERSON)	(a)	(E-2)	謝
SIT	1.6	SP	09~05	-4-FX4+5-YPTV4	0.3	(ACCCCHITCH GEO HETHAGA	(f)	(A)	510
1,18	10.9	42	09~09	-4-4844: - 44444	0.3	(VECCHAPIACE) PRUMPE	(8)	(9)	
96 '0	14.8	51	09~09	-6-51445 · KATKE	I.0	(101-11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	(4)	(B)	铋
10 T	14.0		09~05	-6-58645.84786	1.0	(Y-19944-1707)	(i)	(1-1)	
28.0	14.3	<u>- s</u>	0E~SZ	-##:4I 6KV	1.0	(८८५८सम्बद्धाः स्टब्स्ट्रिस्ट्	(i)	(I-2)	
I. 08	5.9	57	09~09	-6-51645.84786	1.0	(८.८८२२१६। विकास स्थापनी १६६१-४)	( <u>f</u> )	(D)	
69.0	19.5	SÞ	09~05	-4-22445-44444	J. 0	(रदरद्रभागीवज्ञारिक्षकीस्तर-४)	(9)	00	
77.0	SI.0	SÞ.	09~05	-4-28445.84486	J. 0	(KESSELEN AND CERTIFICE - 1)	(1)	m	
1.16	⊅6	SÞ.	09~09	-6-48643.64464	1.0	(VESSHIRMANISTARMISTORY)	(m)	070	

条盘婴要主の末部干盆出錨 뫭 7 特件 ₩

[0299] 次に、本発明に用いられるワックス成分の

t %台在するよりエテレンシックス<A>、C30の高級アクコークを6 2 p t %台在するおりプロピレンシック ス<B>、C<sub>50</sub>の高級脂肪旗酸を67wt%含有するポ リエチレンワックス<C>、アーゲ街より合成された炭 [0300] ずなわち、C50の高級アルコールを75w **化水粧を分別することにより待ちれたワックス<D>、** 

ことにより得られたワックス<E>、C<sub>22</sub>の高級アルコ **ールを主成分とするワックス<a>、ポリエチレンの整** 分解より得られたワックス<b>、及び、ポリプロピレ ンの概分解より得られたワックス<c>である。 [0301]

[数3]

チーグラー触媒により低圧型合した設化水器を分別する ワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

	&¢ €C	構造式がCH。(CH)。CHOHで 代表される百級アルコールを 75wt %合育するキリュキレンフッラス	構造式がCh. (Ch.)。Ch.OHで 代表される英級アルコールを 62wt M合有するオタナロレンテッメス	構造主かCH。(CH。)。COOHで 代表される英級指的数を 87wt X含育するイリュチレクワッチス	アーゲ法より合成された 故化水業より分割された ファクス	ケーグラー触媒により 低圧取合した故化水素より 分別されたファクス	構造式がCH。(CH.)。CH.OHで 代表されるG設アルコール系 ファクス	ポリエチレンの製分解より 得られたワックス	ポリプロピレンの権力をより 得られたワックス
9	Mw∕Mn	1.98	2.17	2.68	1.31	1.51	2.22	4.27	4.18
GPC データ	Mn	440	240	340	066	1350	180	750	170
GF	Mw	870	520	910	1300	2050	400	3200	7100
4	温度登	က	4	6	4	7	4	12	40
DSC ≠ - ≯	降 路 時 慶大器熟 修大器熟 ビーケ過度	96	74	. 87	111	120	64	113	100
Şa	程 温 時 隆 温 時 対応収納 最大発納 ビーク温度 ビーク温度 (で) (で)	66	78	106	115	127	89	125	140
	7+11成分	< Y >	< B >	< 0 ×	< D >	∨ E ∨	< a >	< q >	< c >

[0302] [結婚独脂の製造例] 本路思の段符トナー 1. 母歯な糖権権間(推開組成物)の製造例を述べる。 [0303] 樹脂組成物の製造例1

**長分子貴重合体(L-1)の合成** 

ガシス熨ギートクァープ内にキツァン300何由部や故 **入し、撹拌しながら容器内を十分に査塀で置換した後、** 密封し、200℃まで昇値させた。 [0304] 問塩度で加圧遠流状態を保ちながらスチレ ノ87位会部、アクリル酸ーnープチル13位会部、及 5、ジーtortープサグペーがやサイド2 紅血部の紙 **合液を 2. 5時間かけて滴下した後、1時間保持し、戯** [0305] この気合存溶液の一部を吸り出し、減圧下 で乾燥させ、得られた低分子歯疽合体(L-1)を分析 合を発了させ、低分子盘皿合体(L-1)溶液を得た。

したところ、Mw=8, 500、Mn=4, 300、P Mw=7,000,Tg=60℃であった。

[0306] 高分子由重合体 (H-1) の合成

(10時間半減期温度;92℃) 0.1重量部の混合液 ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ス **笆、ケフイン製モノンヤケ 5 無由街、ジアニグベンガン** 0. 006 重量部、及び、2, 2ーピス (4, 4ージー tortーブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン 4 つロンラスコ内に脱気水180価由無とポリピニルア チレン68重由部、アクリル酸-n-ブチル21宜量 を加え、撹拌し、懸濁液とした。

【0301】フラスコ内を充分に窒棄で置換した後、8 5℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間 **呆朽した後、ペンンイルペーオキサイド(10時間半鼓** 

期温度;7.2℃)0.11重量部を追加添加した。更に、 12時間保持して組合を完了した。

[0308] 反応終了後の戀濁液に、得られた高分子曲 **低合体(H−1)の酸価(A·V=8.0)の2倍当量の** 【0309】 核高分子由血合体 (H-1) を値別し、水 N a O H 水溶液を投入し、2 時間撹拌を行った。

売、乾燥した後、分析したところ、Mw=180万、M n = 11 J, PMw = 120 J, Tg = 60 CTb

[0310] ベインダーの製造

4 つロのフラスコ内に、キシレン100重量部、上配高 分子量重合体(H – 1)30重量部、前配ワックス成分 安される高級アルコール系ワックス) 7 重量部とを投入 し、昇温して遺流下で撹拌し、予備溶解を行う。この状 随で12時間保持した後、高分子量監合体(H-1)と A (代数される構造式がCH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) 48 CH<sub>2</sub>OHで ワックス成分Aとの均一な予備溶解液 (Y-1)を得 た。この予備容解液中の固形分のTgは55℃であっ

ガにピークを有し、Mw/Mnは49、Tgは57℃で した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を舟延、固化後粉 砕してトナー用樹脂組成物 (1) を得た。酸樹脂組成物 (1) の分子曲を測定したところ、7,000と115 【0311】上記予備溶解液(Y−1)と数低分子量量 合体(L – 1)の均一溶液280重量胡を遠端下で混合

[0312]また、紋樹脂組成物 (1) の輝発成分量 は、0.13<u>低量%、残留キシレン</u>量は990ppm、 未反応スチレン量は80ppmであった。

クロスコープ(ウイルソン社製)で観察したところ、再 [0313] 更に、この樹脂植成物の癖片やパデオレイ 疑集もなく非常に良好な分散が確認された。 [0314] 樹脂組成物の製造例2

ペインダーの製造

流下で1.2時間撹拌し、高分子<u>量</u>重合体(H-1)の均 4つロフラスコ内に、キシレン100重量部、上配高分 子量重合体(H-1)30重量部を投入し、昇温して遠 一な溶解液を得た。

剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してトナ 1)の均一溶液280角曲部と遠流下で混合した後、溶 [0315] 上配溶解液を上配敷低分子量組合体(L-一用樹脂組成物 (11) を得た。 [0316] 籔樹脂組成物 (11) の分子量を測定した ところ、7, 000と105万にピークを有し、Mw/ Mnは49、Tgは60℃であった。

[0317] また、紋樹脂組成物 (11) の揮発成分量 は、0、22重量%、残留キシレン量は1,700pp n、米反応スチアン曲は300ppmがありた。 [0318] 樹脂組成物の製造例3

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300 国由部を投

(92)

入し、撹拌しながら容器内を十分に鱼類で置換した後、 密封し、200℃まで昇温させた。

塩量筋の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間 保持し、重合を完了させ、低分子盘重合体(L-2)格 【0319】 岡温度で加圧遠流状態を保ちながらスチレ ソ10氫由的とジーtort-ブチルパーオキサイド2

したところ、Mw=3, 500、Mn=2, 500、P [0320] この塩合体溶液の一部を取り出し、咸圧下 で乾燥させ、得られた低分子母重合体(L-2) Mw=3,000、Tg=60℃であった。

0℃) 0. 1 重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とし ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ス **雋、ジアニケインポン0.001価由街、及び、1,1** ートリメチルシクロヘキサン (10時間半減期温度:9 4 しロフシスコ左に脱気大180角曲笛とポリアニケア チレン11重由部、アクリル酸-n-ブチル23重由 ービス (ジーtertーブチルパーオキン) 3, 3, [0321] 高分子虫虫合体 (H-2) の合成

保持した後、ペンゾイルパーオキサイド(10時間半減 【0322】フラスコ内を充分に強頼で置換した後、8 5℃まで昇俎して、重合を開始した。同温度に24時間 期温度:7.2℃)0. 1 重量部を追加添加した。更に、 1.2時間保持して低合を完了した。

形、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、M 【0323】数离分子由组合体 (H-2) を認別し、水 n=155, PMw=805, Tg=60C  $tboth_*$ [0324] ベインダーの駅沿

2) 溶液280塩量部と遠流下で混合した後、溶剤を留 去し、得られた樹脂を帝延、固化後粉砕してトナー用樹 (H-2)の溶解液を調製し、敷低分子量質合体(L-前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子量重合体 脂組成物(III)を得た。

[0325] 数樹脂組成物 (111) の分子母を測定し たところ、3,100と81万にピークを有し、Mw/ Mnは49、Tgは58℃であった。

【0、326】また、籔樹脂組成物 (III) の揮発成分 **届は、0.27<u>賃金%、残留キツレン</u>量は1,900**p p m、未反応スチレン曲は390ppmでむった。 [0327] 樹脂組成物の製造例4

4つロフラスコ内にキシレン300重量部を投入し、境 幹しながら容器内を十分に蛮繋で置換した後、遠流温度 ペインダーの製造

【0328】 回過度で遠流状態を保ちながちスチレン4 4 重量部、アクリル酸-n-ブチル 6 重量部、及び、

3,5-トリメチルシクロヘキサン2重量部の混合液を 1, 1ーピス (ジーtertープチルパーオキシ) 3,

**陸れにスチァン20白虫館、アクリル製-n-ブチル6** 虹動的、更に、tortープテルパーオキシー2ーエテ **かへキサノエート3位最部を添加し、追加賃合を行った** 後、路剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕し **【0329】トナー用樹脂組成物(IV)を分析したと** ころ、25, 000にピークを有し、16万にショルダ -を形成し、Mw/Mnは17、Tgは60℃であっ **トトナー用曲脂組成物(IV)を符れ。** 

は、0、39塩量%、残留キシレン曲は2,700pp 【0330】また、数樹脂組成物 (IV) の超発量成分 E、米区応くチフン歯許900pbmむもした。

### [0331] 樹脂組成物の製造例5

ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前 配低分子量重合体(L-2)40重量的、ステレン75 **血量部、アクリル酸-n-ブチル34回曲部、ジアニル よいおいり目歯密、及び、 スンン人 テスードキサイド** 40ロンシメリだに既然大300年由田のポッパー/アー **重量部の間合液を加え、撹枠し融陶液とした。** 

【0332】フラスコ内を充分に蛮類で置換した後、8 5℃まで昇位して、血合を開始した。同温度に20時間 【0333】 数抽脂組成物 (A)の分子母を測定したと **保存し、ペール状の抽脂組成物(Λ)か体た。** 

ころ、3, 000にピークを有し、11万にショルダー 【0334】また、蚊樹脂組成物(A)の御発成分量が 0. 5血量%であったね、水核気格留と域圧転模を繰り を形成し、Mw/Mnは23、Tgは63℃であった。 返し、御発成分量が0.04重量%、未反応ステレン1 60ヵヵm、ヘンメイシがたで曲は30ヵヵmにした。

2)の合成と同様にして、低分子母血合体(L-3)を **部とした以外は前述の製造例3:低分子量宜合体(Lー** スチフン11型曲部、アクリル酸n -ブチル23組由 低分子最宜合体 (L-3)の合成

[0335] 樹脂組成物の製造例6

乾燥させ、得られた低分子盘血合体(L-3)を分析し 【0336】この国合体液の一部を取り出し、政圧下で たところ、Mw=35, 000、Mn=20, 000、 PMw=30, 000, Tg=58℃であった。

お、及び、ペンンイルパーオキサイド0、 1 血由部の純 ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ス 4 しロンシメコ左に既剣木 1 8 0 紅角笛と ポリアートア テンン11型曲部、アクリル酸-n-ブチル23組由 [0337] 高分子由血合体 (H-3) の合成 9項を加え、撹拌し駅路波とした。

[0338] フラスコ内を充分に盗禁で置換した後、8 0℃まで昇俎して、血合を開始した。同祖度に36時間

【0339】蚊高分子由血合体 (H-3)を協別し、水 売、乾燥した後、分析したところ、Mw=96万、Mn = 4 5万、PMw= 6 0万、T g = 6 0℃であった。 [0340] パインダーの製造

子盘组合体(L-1)70重盘部、离分子盘组合体(H 4 つロフラスコ内に、キツレン100重量部、上配低分 -3)30重量部を投入し、昇温して遠流下で12時間 撹弁、低合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を 帝延、固化後粉砕して樹脂組成物(i)を得た。

ころ、30,500と55万にピークを有し、Mw/M nは30、Tgは60℃であった。

は、0. 50塩虫%、残留キシレン量は3, 900pp [0342] また、紋樹脂組成物 (i) の超発量成分 日、米反応スチレン曲は100ppmかむりた。

[0343] 樹脂組成物の製造例7

低分子量重合体 (L-4)の合成

邸、及び、ジーtort-ブサルパーオギサイド2**組**由 2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を スチレン11 塩曲街、アクリル酸-n-ブチル23 重曲 部とした以外は前述の製造例3:低分子盘餌合体(Lー

で乾燥させ、得られた低分子量宜合体(L-4)を分析 【0344】この低合体溶液の一部を取り出し、域圧下 したところ、Mw=20, 000、Mn=8, 000、 PMw=10, 000、Tg=58℃であった。

ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ス 4 0ロファメコゼに既気水180盆由部とポリアニルア チレン11組由部、アクリル酸-n-ブチル23組由 **【0345】高分子母疽合体(H-4)の合成** 

部、及び、ペンンイルペーオキサイド0. 1 国由部の説 【0346】フラスコ内を充分に蛮架で置換した後、8 **台液を加え、撹拌し懸濁液とした。** 

0℃まで昇退して、宜合を開始した。同温度に24時間 【0347】数高分子由血合体(H-4)を認別し、水 冼、乾燥した後、分析したところ、Mw=10万、Mn 保持して重合を完了した。

= 30万、PMw=40万、Tg=60℃であった。 [0348] パインダー製造

子盘监合体(L-1)70监盘部、高分子盘监合体(H 枠、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷 4つロフラスコ内に、キツレン100重量部、上配低分 固化後粉砕して樹脂組成物(ii)を得た。

[0349] 数樹脂組成物(ii) の分子曲を測定した ところ、30,500と30万にピークを有し、Mw/ Mnは30、Tgは60℃であった。

【0350】また、紋樹脂組成物(ii)の輝発由成分 は、0.37重量%、敷留キツレン曲は2,400pp

日、米反応スチレン曲は550ppmであった。 |O351| 樹脂組成物の製造例8

高分子量重合体(H-5)の合成

ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ス 的、及び、ペンゾイルパーオキサイド0、1 重量的の機 4 0ロクラスコ内に既気水180価由由とポリピニルア チレン11<u>塩</u>量部、アクリル酸-n-プチル23<u>塩</u>量 台液を加え、撹拌し懸濁液とした。

【0352】フラスコ内を充分に産業で置換した後、7 0℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に4時間保 <u> 特した後、再度昇進して80℃で</u>36時間保持して<u>重</u>合 [0352] フラスコ内を充分に査禁で置換した後、 を充了した。

冼、乾燥した後、分析したところ、Mw=<u>120万</u>、M 【0353】飲萬分子由風合体 (H-5)を認別し、水  $n = 5 \text{ $\overline{D}$}$ ,  $PMw = 105 \text{ $\overline{D}$}$ ,  $Tg = 60 \text{ $\overline{C}$}$   $C \text{ $\overline{D}$}$ [0354] ベインダーの製油

4つロフラスコ内に、トルエン900重量部、上配高分 〇Hで安される高級アルコール系ワックス)90<u></u>塩量部 子量重合体(H — 5)150重量部、及び、前配ワック ス成分a (代表される構造式がCH3 (CH2) 18CH2

を投入し、撹拌しながらフラスコ内を充分に蛮耕で置換 した後、昇温して遠流させる。

(38)

チロニトリル3重量部を容解した混合物を2.5時間か [0355] この遠流下で、スチレン310重量的、ア クリル酸-n-ブサル40 塩由部、及びTンピスインブ けて満下しながら路液塩合を行った。

去し、得られた樹脂を帝延、固化後粉砕して樹脂組成物 【0356】 更に4時間重合を行った後、有機溶剤を留 [0357] 蛟比較用樹脂組成物(iii)の分子量を <u> 例定したところ、19900と101万にピークを有</u> (111) を得た。

[0359] [トナー製造例、及び、比較製造例] 本発 【0358】また、蚊梢脂組成物(iii)の御発曲成 明の路柱トナーの製造倒、並びに比較製造倒についた説 分は、0.51個曲%、敷留キシアン3,900pp 日、米区杉メケアン田口1,400ppmだめらた

L. Mw/MnH29, TRH53CTBot

[0360]

・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末(d) トナーの製造例1

・負荷電性制御剤(下配構造式で示されるモノアン系鉄蜡体) ・樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物 (1)

[0361] [121]

100年年

100年年

る3. 17 mm以下の粒子の存在割合 (N) は22%で [0362] 上記混合物を、130℃に加熱された二軸 効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルポジ エット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除 エクストルーダーで容融混練し、冷却した混練物をハン トーパラか粗愁砕つ、粗愁砕骸かジェシャパグが微愁砕 し、得られた徴粉砕粉を固定壁型風力分級機で分級して 分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ 去して**重量平均粒径(D4)が5.4ヵmである負帯電** 性磁性トナー分級粉を得た。また、個数粒度分布におけ

【0363】この磁性トナー分級粉100重量部と、ジ **ザン処理し、次いセジメチルシリコーンオイル処理を行** メチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラ

5魚量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明 の磁性トナー(1)を閲製した。 蚊母性トナーの空数母 した軽大柏シリ女後花存(BET300m<sup>2</sup>/g) 1. は0. 62であった。

[0364] 鮫磁性トナー (1) を分析したところ、P  $M_W = 7000$ ,  $P_2M_W = 885$ ,  $97 \pm 1000$  U 15. 6%であった。また、THF不裕分=1. 5重盘 下の面積%= 1.0%、分子量100万以上の面積%= [0365] トナー製造例2,3、並びに、比較製造例 %で、晳稿成分の合有曲=0.016種曲%でむった。

と回接にして本発貼の路柱トナー(2),(3)、並び 分級時の製造条件を変える以外、前配トナーの製造例1 に、比較用磁性トナー (33) を調製した。

[0367] [数4] [0366] 上記で得られた段位トナー (1) ~

(3)、及び、比較用磁性トナー (33)の処方内容と

節仰性を敷々にまとめる。

₩ 、及び、精学 マナーの路が五輪

-			,				
	두절	部性位子 粉束	WEE SALES	7.7.7 成 分	五五平均 1.(4.4.)	L 17 us 以下。 存在制合 (概括20	<b>空</b>
 	8	8	ε	予め (I) 中に <a>を協加</a>	5.4	22	0.62
- 4 2	8	3	(1)	予め (1) 中に <a>を添加</a>	3.6	88	0. 58
- E	8	9	(1)	予め (I) 中に <a>を協加</a>	6.4	1 5	0.52
(MARKETON)	8	9	(3)	予め (!) 中に <a>を協加</a>	6.9	52	0.60

**【0369】上記が得なれた積荷トナー (4)~ (2** 1)の処方内容と賭粋性を殺5にまとめる。 前配磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末 [0368] トナーの製造例4~2]

[0370]

(A) ~ (M) を用いた以外、前配のトナー製造例1と

[数6] 同僚にして本発明の磁性トナー (4)~(21)を閲製 # 雅 なな K の気方内 1 4 4

14-   155    155	2 (S)	機器 組成物 (1) (1) (1) (1) (1)	大人か及 (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4)	頂量平均径 D(μm) 5.4	3.17 μ m 以下 o 存在的合所 (智数CC)	空隙率
(4) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	388	88888			22	
(5) (2) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	€ 9	8888				0.62
(6) (6) (7) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	3	8888		5.5	19	0.63
(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)		333		5.6	11	0.59
(8) (9) (10) (10) (10) (10) (10) (10) (10) (10	ê,	88		5.5	20	0.64
(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	(B-1)	ε		5.7	22	0.63
(10) (10) (10) (10) (10) (10) (10) (10)	(E-2)			5.6	12	0.61
(11) (11) (12) (13) (13) (13) (14) (14) (14) (16) (16) (16) (16) (16) (16)	(E-3)	ε	, 提(門) (T)	5.4	23	0.59
(12) (13) (13) (14) (15) (16) (16) (16) (16)	(B-4)	≘	3.8448.8.5	5.7	22	09'0
13) (13) (14) (14) (15) (15) (15) (16) (16) (16)	(ic (d)	Ξ	3 四 (門) [7]	5.8	. 24	0.62
25 99 14 (14) 25 99 15 (15) 25 99 16 (16)	8	ε	\$4 <b>6</b> 43 需 €	5.9	52	99'0
出例 15 (15) 出例 16 (16)	9	Ξ	2 8 (件) 672	5.8	24	89 '0
18 FM 16. (16)	8	Ξ	3 出(門) (1) 2	5.9	27	0.67
(F) (1)	(1-1)	Ξ	2.5(4) 25 1	5.8	11	0.58
	(2-1)	Ξ	a 品(二) (1)	6.6	18	0.59
题 治 例 18 (18)	5	Ξ	3 据(門) [7]	5.8	18	0.59
(18) es se que	8	ε	3 日(甲) 174	5.8	20	0. 81
(CC) 01 NO CE M	3	Ξ	* (門) (計)	6.2	20	0.50
(21) (21)	8	ε	. 累得%2	6.1	12	0,51

[0371]

・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末

・ 柑脂組成物の製造例2で得られた柑脂組成物 (11)

100角虫部 100重量部

2.重量部 ・負荷電性制御剤(下配構造式で示されるサリチル酸系鉄錯体) ・村配数3のワックス成分<A>

特闘平8-297413

80

7 重量部

t - Bu 0= [0372] [化22]

【0373】上配混合物を前配トナーの製造例1と同様 級粉を得た。また、個数粒度分布における3.17μm リル米徴粒子(平均粒径0、05μm)0、03塩量部 【0374】 蛟磁性トナー分級粉100組由部とジメサ ルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシテザン 処理し、次いでジメケルシリコーンオイル処理を行った **量部とソープフリー重合により得られたスチレンーアク** にして、**銀由**平均径(D4) 5. 5 μ mの磁性トナー分 段木柱シリカ後松体(BET200m<sup>2</sup>/g)1.5組 以下の粒子の存在割合 (N) は18%であった。

前記の樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物 (1 [0375] トナー製造例23~32 版体は0.58であった。

0 重量部を用いた以外、前配のトナーの製造例22と同 **棋にして本発明の磁性トナー (23)~ (32)を閲製** 1)~(V)、並びに、(i)~(iii)の各々10

[0376] 上記で飾られた翰柏トナー (22) ~ (3 2)の処方内容と賭特性を致6にまとめる。

[0377] [兼6]

**8** 数 12

		149	# H	<b>\$</b>	1	中十分	4 分 布				拉克	争布	ĺ
	∓ 3i	お茶谷	相配	7,17 (\$24)	77.	4	OCCUPA BOOK		世代の	数は記念を記念	11.00 (p. 12)	A 17 MB ELT's FREETIGN (WEST)	<b>本知</b>
21年月期	(22)	(B-4)	(E)	< ¥ >	7000	73.75	7.0	12.0	1.0	0.020	5.5	18	D. 5.R
高裕 218	ĝ	( <del>}-</del> E)	Đ	<b></b>	7000	₹CT	7.0	12.4	1.2	0.044	5.6	11	0.51
73年泉高	(34)	9-85 8-	ĵ	<0>	0001	75.75	0.7	13.8	1.5	0.084	5.2	91	0.61
21版设置	(32)	3	<b>(iii</b> )	<¥>	3000	6075	13.7	3.9	1.8	0.063	5.8	20	0. 65
はなが	(28)	<del>9</del>	(H	ê	3000	5075	13.5	3.7.	1.4	0.080	5.9	19	2
2年 年 日	(23)	9	(A)	<e></e>	25000	14.75 (mt. 12.88-)	3.3	1.2	2.3	0.098	6.1	23	0.62
日本担当	(28)	7	3	< <b>Q</b> >	3000	£/291	8.8	9 %	4.0	0.014	6.3	=	0.69
52年段	(82)	3	8	<8>	3000	422	2.7	2.4	0	0.130	6.2	15	0.51
祖 祖	(30)	3	Œ	<q></q>	00001	21.75	7.5	0.8	0	0.095	6.2	<b>8</b> 1 .	0.52
元 京 京	33	3	Œ	<5>	10000	13.75	8.5	0	0	0.049	£.4	22	9
2000年	(32)	3	GIB	<8>	20000	4575	17.0	9.9	1.1	9.098	6.7	11	0.48
												l	

[0378] [現像スリーブの製造例、並びに、比較製 造例]本発明の画像形成方法に用いられるトナー担特体 (現像メリーブ) の敷造倒にしいた遊べる。

roning社) によりアルミニウム製のスリープを作 製した。この際、しごき工程でのダイスの硬度、要面粗 ケイ珠、鉄、マンガン等が微量含有されたアルミニウム ,合金の板体から絞りしごき法 (Drawing & I [0379] 現像スリーブの製造例1~4

さ,形状と躓沓袖のグレードを望々変えるいとで、敷面 粗き形状の異なる現像スリーブ1~4を得た。

上記現像スリーブの製造例4で得られた現像スリーブ4 の表面をサンドペーパー法により追加工し、比較用現像 **【0380】現像スリープの比較製造例** スリープを得た。

[0381] 尚、上記現像スリーブの製造例1~4、並 びに、比較製造倒で得られた現像スリーブ1~4、並び

[ 茶 7 ] に、比較用現像スリープの品する表面組き形状を扱てに

まとめる。

[0382]

## 弘会スリープの牧団館々形状

1. 6	0.3	E	1. 62	/-sx春度出郊中	经原理部件
 12.9	1. 2	9	1. 47	和康スリーブも	<b>松选例</b> 4
6.8	62. 6	02	0. 79	8ノールと初度	<u>KIMM</u> 8
3.6	133.9	4.8	0, 46	1000 リープ3	KMMB
2. 0	195.6	8 2	0.23	ログールと製造	I MOZDI
 十点平均阻さ Rz.(μm)	女はたッチ カ (μ m)	(%) 本及早 発型の囲み	製像スリープ 中心処理均置さ Na Ra (μ m)	打除スリープ Na.	

[0383] [状態例、故びに、比較例] 本数簡例中で は、 市阪のレーザーピームプリンターLBP-PX、 対 びに、LBP-EX(共にキャノン社製)を以下に示す 核に改造し、耳数MDト用いた。

(原径12mm, 当後圧50g/cm)を使用し、静電 **部袋指抄存上にフーザー観光(600dpi)により形 節電位Vp=-600V、明部電位Vp=-150Vを形** 脂で被覆された導動性カーボンを分散したゴムローラー 図9において、一次推動ローテー11としてナイロン帯 **評価機として、LBP-PXを設造して用いた。即ち、** [0384] 英楠例1~3、並びに、比較例1

(頃径24mm) と数現像スリープ3との関隊 (S-D L。 現像パイアスかした国施パイアス成分 Nde=-40、 0 V、虹畳する交流パイプス成分V pp = 1 2 0 0 V、周 【0385】トナー柏枠体16とじてスリープ製造例3 間)を300gmとし現像磁極800ガウス、トナー規 **慰您材とした耳み 1.0mm、自由表 10mmのウンタ** の現像スリープ3を使用し、次いで、韓光ドラム10 ンゴム製ブレード18を6g/cmの橡圧で当接させ **選数1800Hzを用いた。** 

[0386] また、加熱定着装置日の、加熱体21の検 コンゴムの発泡存み下極に仕ずるスポンジだ肝ローシー 2.3間の総圧は4kg、加圧ローラーとフィルムのニッ プは4mmとし、定権フィルム22には、航母材との接 **独面にPTEF(高分子虫タイプ)に導動性物質を分散** させた低抵抗の配型層を有する厚さ40μmの耐熱性が **福幹子214の数面温度は130℃、加熱体21−シリ** 

[0388]また、同時に、用いた画像形成装置と上配 [0387] 以上の設定条件で、常道常温(25℃,6 0%RH)、低温低温 (15℃, 10%RH) 及び、商 **退高盟 (30℃, 80%RH) 環境下、6枚 (A4サイ メ) / 分のプリントアウト湖駅で、村間トナーの製冶圏** (1)~(3)、及び、比較用磁性トナー(33)の各 **々を逐次補給しながら連続モード(すなわち、現像器を** F)でプリントアウト試験を行い、得られたプリントア 休止させることなく、トナーの消費を促進させるモー 1~3、並びに、比較製造例1で毎られた特性トナー ケト画像を後述の坂目にしいた評価した。 現像色とのトッチングにしてた評価した。 リイミドフィルムを使用した。

**弾性プレードの自由長を耀々変えることにより、現像ス** リーブ上のトナーコート盘を閲覧した後、現像スリーブ 面の静電器像担持体面との移動速度比を変更した以外、 [0389] 英施例4, 5並びに、比較例2, 3 **栏記 英権倒 1 と回扱に した評価した。** 

【0390】以上の評価結果を被8,9にまとめる。

[0391] 英類例6~23

(4)~(21)を用いた以外、前配実施例1と同様に 哲院のトナー製造例4~21ヶ年のれた協権トナー

[0392] 以上の評価結果を数10, 11にまとめ

[0393] [聚8]

(83)

特開平8-297413

眯

		1至4米	河路612	以 排 543	7届景区	双	比较利1	比较642	比較和3
	국 <b>호</b>	8	8	8	3	3	ĝ	3	8
	固领编员	0	0	0	0	0	0	⊲	0
l te	テットは現在	0	0	0	ℴ	0	ℴ	×	ℴ
FRE.	御像なアリ	6	0	6	4.	0	₫	۵	0
*	2 路 点 第	0	0	0	ᅒ	0	٥	◁	٥
te	<u>150</u> ±5 ≠0	0	0	0	0	0	0	0	4
悶	スシーアリードト	•	0	6	0	0	0	×	۵
H	# # ±	•	0	9	0	0	•	0	0
~	图像透皮	0	0	0	0	0	0	┛	0
用	ドット再現性	0	0	0	₫	0	0	7	4
羇	国像カブリ	0	0	0	0	7	0	0	۷
鱼	保 2 様 5	0	9	0	0	0	7	0	×
	DET 155 400	9	9	0	0	0	۷	0	0
韓	スシーアリース~	9	0	0	0	) 0	×	×	×
Н	# # ±	9	0	0	0.	0	0	0	0
摇	阿巴馬克	0	0	0	6	0	7 0	7 0	^ _
	ドット耳現住国像カブリ	0	0	0	0 0	م ۵	0 4	0 0	×
, gal	中部の第	0	0	0	٥	0	۲	٦	٥
ĦR	BE #8	0	0	0	0	٥	×	0	٥
73	<b>ド</b> ⇒-アガーK <del>+</del>	0	0	0	0	٥	٥	۷	×
	# # ±	0	0	0	٥	٥	٥	٥	×

[0394] [数9]

固象形成数偏マッチング幹値結束

						_			$\overline{}$
4 1/1 4	國春狀況	0	0	0	0	0	9	0	0
定者フィル	投面在	0	c	0	0	0	0	0	0
	表団性	0	0	0	0	0	0	0	0
リーブ	装面性	0	0	0	0	0	٧	×	0
異像スリ	整布状皿	0	0	0	0	0	٠ ٥	٥	Δ
は、アーラス	安田 東 東 東 東	1.15	1.16	1.16	3.00	1.07	1.16	9.00	0.90
+	M / M	97.0	0.55	0.40	0.22	0.79	0.08	0.13	0.95
-44	Ş	Ê	ଥି	8	8	3	ŝ	3	3
		双面侧1	知器例2	被警倒3	政議例4	知識例6	1 <b>FCB(69)</b> 1	比較例2	比較明3

[0395]

[教10]

	•	汉语(1)	工 疾 漢	20年来	対策を	英格別10	双誓定11	兵 数 4 13	以第金二3	対音をに	21年10	お書屋16	双数数17	の一本記式	10 本要以	其他例20	11 医定型	斑色斑13	在数66.23
	구독	(1)	ŝ	(9)	ε	3	ê	g	Ξ	(E)	8	3	9	95	æ	8	œ	ŝ	3
	10 04 15 14	0	Г	0	0	Γ	0	Γ	0	9	Γ	9			0	0	0	0	o
\ <b>t</b> =	アット耳型和	ø	ø	ø	ø	9	9	8	e	9	9	9	9	0	<	₫	₫	6	0
, SI	回像なプリ	0	6	0	0	0	0	0	6	0	0	Г	٥	0	<	₫	₫	ℴ	ℴ
\ "	用が載り	0	0	0	0	0	0	0	0	0	٥	ℴ	٧	٥	<	ℴ	ℴ	Ø	₫
-   te	150 E 40	9	0	0	ℴ	0	0	0	٥	0	ℴ	0	۷	ℴ	<	ℴ	ℴ	7	ℴ
뙎	スシーアガーベー	0	0	9	0	0	6	0	0	9	0	0	4	۷	<		◁	1	4
广	⊕ # ⊅	0	0	0	0	0	0	e	6	0	0	0	•	0	<b>'</b>	4	4	۷	۷
.   "	医铁棉包	H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	۷	0	0
_	デットは出色	Η	H	Ě	0	0	Ŀ	F	Ŀ	0	Ľ	-	Ľ	0	<b>`</b>	4	7	7	0
	節なカブリ	6	G	) (	0	9	9	0	0	Н	0	0	7	7	\ \	4	4	7	0
角	E 2 E 2	9	) 0	ס[כ	0	9	0	Н	Н	9	Н	7 0	7 0	7	/	7	Н	7   7	7
	100 E5 40	H	0	70	0	0	0	0	H	0	4	7 7	7   7	7 7	<u> </u>	7   7	7 0	7 7	7 7
£	スシークリーペー	4	0	0	0	9	Ĥ	0	0	Н	0	0	)   	7 0	/  /	7   7	7   7	7   7	7
₃├─	中族け四条旗政	-	-	H	0	9	0	H	9	Н	9	9	ଠାର	0	// /	0 7	7 0	7	7
超	デット耳道神	$\overline{}$	-	-	0	0	0	0	0 (	-	0 0	ଠାଣ	0	0	<u> </u>	4	4	0   D	∇   ∇
*   ***	画像なブリ	-	Н	-	Θ	0	0	0		9	-	0	0	٥	<	٥	٥	٥	٥
驒	飛び敷り	0	0	9	0	0	0	0	0	0	۷	۷	٥	٥	<	٥	٥	٥	٥
姫	照 平 40	0	0	0	٧	0	Φ	0	۷	0	0	۷	٥	₫	<	٥	٥	٥	◁
팾	<b>ドラー</b> アガード→	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	٥	₫	<	◁	⊴	٥	٥
	# # <b>#</b>	9	이	9	9	0	0	0	0	0	0	9	0	0	<	٥	◁	◁	٥

[0396] [数11]

国会形成数保ィッチング幹値結果

	1	1 章	異像スリ	4-7	ほうせき	在 40	定着フィルム
	ģ	0/#	数布状器	表面性	表面	発回発	固律状况
<b>東部原</b>	૨	0.48	0	Ø	၁	0	0
女性到7	(9)	0.44	0	0	0	o	0
grate of 8	(8)	0.48	0	0	0	0	0
10000000000000000000000000000000000000	3	0.48	0	0	0	0	0
(1) (1) (1)	<b>@</b>	0.43	0	0	0	0	0
再整页11	6)	0.42	0	0	0	o	0
女性例 12	(01)	0.47	9	0	0	0	0
班前例18	Ξ	0.45	0	0	0	0	0
成者以 14	(ZI)	0.45	0	0	0	0	6
A BEAN 16	(81)	0.48	V	0	0	0	9
和教育18	(F)	0.48	∇	0	0	0	0
英語例 17	(95)	0.44	۷	0	0	0	0
英指列18	(18)	0.48	٧	0	0	0	0
班教育19	ΩD	0.49	۷	٧	V	0	0
<b>抵据</b> 到20	(18)	0.50	Δ	۷	\dot \dot \	٧	0
CLAN M 21	(61)	0.50	∇	٧	٧	٥	٧
红粒角 22	(07)	67.0	٧	٧	٧	0	0
<b>英糖刷</b> 23	(12)	0.48	٧	٥	0	۷	c

[0397] 来商例24~34

評価機として、LBP-EXを改造してを用い、一枚符 間) を300gmとし現像磁桶800ガウス、トナー規 **訓部材として厚み1.0mm、自由長8mmのウレタン 属ローターとしたナイロン街脂で被覆された導电性カー** ポンを分散したゴムローラー (直径12mm, 当接圧5 Og/cm)を使用し、砂色階級指的体にレーザー観光 (600dpi)により時間電位V<sub>D</sub>=-700V、明 部員位V<sub>1</sub>=-200Vを形成した。トナー担特体とし たスリーブ製造例2の現像スリーブ2を使用し、次い t、戯光ドラムと繋形像スリープ2との国際(S-D

ゴム製プレードを15g/cmの棒圧で当接させた。現 血量する交流パイアス成分  $v_{pp}$ = 1600 V、周抜数 200 H z を用いた。また、加熱定替装置の設定温度は 像パイアスとした回路パイアス成分 V dc=-500V、 150℃とした。

サイズ)/分のプリントアウト滋度で、哲覧トナーの製 [0398] 以上の製品依存む、粧調粧蘭 (25℃, 6 南温高温 (30℃, 80%RH) 蝦塊下、12枚 (A4 0%RH)、低温低湿 (15℃, 10%RH)、及び、 2) の各々を逐次補給しながら関歇モード(すなわち、 治例22~32が待ちれた解析トナー (22)~ (3

1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止さ

[0400] 以上の評価結果を殺12, 13にまとめ

特関平8-297413

(84)

せ、トナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウ

**町**おり、 ト 群角した。

【0399】また、同時に、用いた画像形成装置と上記

5, [0401] [数12] ト質觀を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項

Þ トナーとのトッチングについても評価した。

[0402] [数13]

固象形成数偏トッキング摩府語

	-41	1 # 4 1	現像ス	4-6	<b>路</b> 光	定費フィルム	4 11 4
	ď	0 / 1	整布铁器	教団性	H	老面柱	244集团
東衛阿24	(ZZ)	98.0	6	6	e	0	Ü
埃勒例25	(83)	0.37	0	0	0	0	0
英施列28	ŝ	0.38	0	0	0	0	0
政施例27	(SB)	0.35	0	0	0	0	0
安施與28	<del>(</del> 88)	0.39	0	٧	0	0	0
與海阿29	æ	0.33	0	٧	٧	0	٥
其故(130	(8%)	0.35	0	0	٧	٧	0
<b>ACEMM31</b>	ĝ	0.34	۷.	٧	٧	٧	٥
英施列32	(G)	98.0	٧	٧	\ \nabla	٥	٥
其他例33	(31)	98.0	0	٧	٥	۵	٥
社権政32	83	0.38	⊲	۵	۷	0	٥

[0403] 実施例35~37、並びに、比較例

及び比較用現像スリーブの各々と交換する以外、前配実 **植倒と回様にプリントアウト試験を行い、毎られたプリ** ントアウト画像の評価と用いた現像スリーブのマッチン 及び、比較製造例で得られた現像スリーブ1,3,4、 現像スリープを前記現像スリープの製造例1,3,

[0404] 以上の評価結果を投14, 15にまとめ グの評価を行った。

[泰14]

[0405]

<u></u>	۱
羅	
造	I
œ œ	
_	
r	
۲	
_	
٧	
-	
۲	

	中 袋 🌣	6	0	0	0
폤	K>->ガ-	6	6	6	0
	E = 40	63	6	0	×
摊	2 M C	0	0	0	×
扇		_	-		
	国像カブリ	0	0	0	ᅒ
摊	ドット耳頭色	0	0	0	×
Ц	固保漁児	0	0	0	0
	中族け	0	0	0	0
123	スシーアコースト	0	9	0	٧
ᄤ	22 字 40	0	0	0	۵
	飛び散り	0	9	0	۷
ഒ	面像カブリ	0	ø	9	×
單	テットは国机	0	0	0	0
	网络海斑	0	0	0	•
Г	中菜中	0	0	0	0
騔	スシーアコースト	0	9	0	0
ŧŧ.	世 示 **	9	0	0	◁
١.	2 単で	0	0	0	0
忌	団保カプリ	0	0	0	◁
#	オットは異名	0	9	ø	0
L	国设编成	0	0	0	0
	B S S	U-1787	n-1780	15-67BH	HARTH TABAT-1
	干草	8	8	8	8
		张 60.35	X 15 68 36	五百年37	比较到4

[0406] [\$\footnotement{4}]

国象形成牧政かのトッチング配信指求

1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
0.29
0.68
0.70
1.10

[0407] 独插例38,39

**評価機として、上記の実施例24で用いたLBP-EX** 

の改造機に図3のようなリユース機構を取り付け、前配 のトナーの製造例22,25で得られた磁性トナー(2

[0408] 以上の評価結果を数16, 17にまとめ 2)と(25)を用いて回扱に評価を行った。

[0409]

[表16]

	R
	H
来	5
盎	Þ
A	F
瞧	Đ
ŧ	¥
戸	5
_	¥
Þ	L
۲	5
_	1
۸	•
-	F
۲	ŀ

44. 44. 44.	関係線は、は、1年間を登り、日間のなった。日間のなった。日間のなった。日間をなった。日間のは、1年のでは、1年の日間のは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日間にはは、1年の日にはは、1年の日間にはは、1年の日には		0 0 0 0 0
靐	オリーブゴースト中 抜け	0	0
角	医 100	0	0
曻	関係カブリ飛び飲り	0	0 0
#	田 俊 徳 安 日 ・ ・ ・ ・ ・ ・ 日 真性	0	0 0
	# # 5	6	9
陽	スワープロースト	0	6
<b>¢</b> e	22 55 40	0	0
爲	田保カブリ 飛び散り	0	0
<b>t</b> e	7- 1- 日間報報	9	0
	西食物式	_	0
	±€	8	8
		東西外38	<b>以高例36</b>

[0410] [数17]

国会形成数四トッチング幹値指承

	1	⋆ ˆ	起味スリーフ	7-7	4	λE # 7	足者ノイルム
	å	M / F	當計學學	数形性	で図り住	政府	四番大汽
\$\$ W 38	(22)	0.33	•	0	0	0	6
<b>埃馬利39</b>	(25)	0.30	0	0	0	0	0

[0411] 本発明の実施例、並びに、比較例中に記載 の評価項目の股別とその評価基準について述べる。 [0412] [プリントアウト回像評価]

リントアウト画像に対する相対過度を測定した。

【0413】◎: 岩祭に良好 (1. 40以上)

通常の複写機用普通紙 (75g/m²) に所定の枚数の

<1>固領領則

プリントアウトを終了した時の画像撥度維持により評価 した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベ ス社製)を用いて、原稿徴度が0.00の白地部分のプ

(1.35以上、1.40米粒) (1.00以上、1.35未満)

より定替画像を摺抜し、摺抜前後での画像狼皮の低下卒

【0425】◎:非常に良好 (5%未満)

(5%以上、10%未満)

定着性は、50g/cm<sup>2</sup>の荷盘をかけ、発和な薄紙に

(86)

[0414] <2>ドット再現性 (1,00米種)

△: 吳用可 0:原好

に示す様な小径(50μmφ) 孤立ドット画像をプリン

樹俊観界によった観界が閉じ易く、再現しにくい図12

(10%以上、20%米粒) (30%以上) ×:埃用不可

磨オフセット性は、画像面積母約5%のサンプル画像を 【0426】<9>駐オフセット体

プリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの钽度 【0427】◎: 岩笊に艮好 (未発生), により評価した。

> (欠損6~10個/100個) (欠損11個以上/100個)

(欠損3~5個/100個)

◎: 非常に良好 (欠損2個以下/100個) トアウトし、そのドット再現性を評価した。

[0415]

〇: 原幹 (ほとんど発生せず)

△:英用可

「リフレクトメータ」(東京電色社製)により測定した プリントアクト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色 既の益から、カブリ藻既(%)を算出し、画像カブリを

[0416] <3>画像カプリ

×:実用不可

△:実用可

0:良好

×:按用不可

[0428] [画像形成装置マッチング評価] <1>現像スリーブとのマッチング

(1) 現像スリーブ上のトナー層の模子(ブロッチ現象

一層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価 プリントアウト1000枚目時に現像スリープ上のトナ の発生の有無)

> (1.5%以上、2.5%未潤) (2.5%以上、4.0%未満)

[0417]◎:非常に良好 (1.5%未績)

[0429] ◎:非常に良好(現像スリーブ上にトナー の数布ムラがない)

(軽徴な資布ムラが見られるが、画像へ 内部:0

図13に示すチェッカー模様をプリントアウトし、非画 像部分でのトナーの飛び散りや尾引きの様子を目視で評

【0419】◎:非常に良好 (ほとんど発生せず)

(類後) (配類)

0: 良好

(ややぼんやりした感じになる)

[0418] <4>, <5>飛び散り、並びに尾引き

(4%以上)

×:実用不可

△:英用可

0:良好

(強布ムラが発生しているが、画像への **労却に監徴らせられ)** の影響はない △:奥用可

【0430】(2)現像スリープ牧面の残留トナーの固 (若しい)独布ムラが発生し、画像に悪影 響を与えている) ×:英用不可

トナーの固緒の様子とプリントアウト画像への影響を目 プリントアウト試験終了後、現像スリーブ教面への残留

> Xをプリントアクトした後、図14 (B) に示した幅b トした際、核ハーフトーン画像上に現われる猿狡楚(図

14 (c) のA, B, Cの部分)を目視で評価した。

図14 (A) に示した幅aで長さ1のベタ黒の帯状画像 (>a) で長さ1のベーフトーン画像Yをプリントアウ

[0420] <6>スリーブゴースト

×:吳用不可

△:英用可

[0431] ◎:非常に良好 (未発生) 視で評価した。

(固格があるが、画像への影響が少な (ほとんど発生せず) △:英用可 0:原料

(固着が多く、画像ムラを生じる) [0432] <2>感光ドラムとのマッチング ×:集用不可

(A, B, Cの各々で若干の磺核差が見

△:英用可

(BとCで軽微な激放差が見られる)

◎:非常に良好・(微淡益が全く見られない)

[0421]

図15 (a) に示した「鷲」文字パターンを厚紙 (12

[0422] < 7 > 中抜け

(顕著な凄淡差が見られる)

×:與用不可

8 g / m²) にプリントした際の文字の中抜け (図15

[0423] ◎:非常に良好 (ほとんど発生せず)

(1) の状態) を回視で評価した

**感光体ドラム疫面の傷や残留トナーの固着の発生状況と** プリントアウト画像への影響を目視や評価した。 [0433] ◎:非常に良好 (未発生)

(わずかに傷の発生が見られるが、回像 くの影響はない 〇: 良好

(固格や値がわるが、画像への影響が少 (固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生 ×:契用不可 △:英用可

[0434] <3>庇魯被闘とのトッチング

[0424] <8>応猶性

×: 東用不可 (類巻)

**特関平8-297413** 

(81)

位着フィルム教団の供子を収募し、その耐久性を評価し 0: 原料 【0435】 (1) 教団性 プリントアクト試験は7後の定権フィルム教団の傷や削 プリントアクト試験終了後の定着フィルム数面の残留ト ×:採用不可 [0437] (2) 残留トナーの固落状況 [0436] ◎: 排常に良好(未発生), (ほとんど発生せず) れの発生の核子を目視で評価した。 ナーの固着状況を目視で評価した。 △:採用可

0: 原好 上記構成の回像形成力裕を用いることで、高回像道段、 移植階像の忠実再現を保持しつつ、環境安定性に優れ、 回像カブリや中抜け、更にはブロッチ現象やスリーブゴ ースト現象の発生を未然に妨ぎ、高品位な画像を長期に わたり形成することが出来る。 [発明の効果] 以上説明したように、本発明によれば、 ×:按用不可 [0438]◎:非常に良好 (未発生), (ほとんど発生せず) △: 英用可 [0439]

レロントムージの概念

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

類別記事 广内数型角中

6036 9/08

技術教示箇所

321365